

Elisabete Sónia do Carmo Ferreira



# Nucleação e crescimento de filmes de crómio a partir de solventes de baixo eutéctico

Dissertação submetida para a obtenção do grau de Doutor em Química  
na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Departamento de Química e Bioquímica**  
**Faculdade de Ciências da Universidade de Porto**

**Porto 2012**



# Agradecimentos

Aos meus orientadores, Professor Doutor Carlos Melo Pereira e ao Professor Doutor António Fernando Silva, pela orientação e apoio.

Ao Professor Doutor Karl Ryder pela hospitalidade com que me recebeu no seu laboratório, apoio prestado e disponibilidade para trocar ideias

Aos meus amigos e colegas de laboratório. À Salomé, à Renata, à Paula, à Cátia, à Inês, ao Nuno e ao Zé pela boa disposição, camaradagem e pelo apoio nos dias menos bons.

Aos meus pais, sem o apoio dos quais eu não teria chegado até aqui. Pela orientação e conselhos tão preciosos em tantos momentos.

Ao Bruno pela compreensão e palavras de incentivo.

O meu sincero OBRIGADA.





# Resumo

A presente dissertação descreve a deposição eletroquímica de crómio a partir de solventes de baixo eutético baseados em misturas de cloreto de colina (ChCl) e cloreto de crómio (III) hexahidratado com razões molares de 1:2 ChCl:Cr e 2,5:1 ChCl:Cr, esta última com 20 % em massa de água adicionada. Os processos de nucleação e crescimento de filmes de crómio a partir destes solventes foi estudada, bem como o efeito da adição de água sobre a mistura com razão molar 1:2 (ChCl:Cr).

O estudo do comportamento electroquímico dos solventes eutéticos utilizando-se a voltametria cíclica é discutido com detalhe. Mostra-se que a quantidade de água presente na mistura é um dos factores cruciais para as alterações de comportamento registadas, sendo que as razões molares dos constituintes da mistura também apresentam um pequeno contributo para tais resultados.

O mecanismo de redução de Cr(III) a Cr(0) nas misturas estudadas envolve dois passos consecutivos de Cr(III) a Cr(II) e posteriormente a Cr(0). Utilizando a mistura 1:2 (ChCl:Cr) e nas condições experimentais usadas foi observado um comportamento reversível para o passo de transferência electrónica entre Cr(III)/Cr(II).

Comprovou-se que o mecanismo de redução do Cr(III) engloba um processo lento que impede o crescimento de filmes, envolvendo espécies de Cr(II). Propõe-se que seja a espécie de Cr(II) que origina a formação de um composto insolúvel e estável que se deposita à superfície, “passivando” o eléctrodo, . A espécie de Cr(III) a ser reduzida nesta mistura é provavelmente o complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ , presente em meios ricos em cloretos.

Foi possível observar e analisar por SEM o depósito que “passiva” a superfície dos eléctrodos de GC quando se utiliza a mistura 1:2 (ChCl:Cr), apresentando uma estrutura não uniforme, que forma uma rede que apresenta fissuras e nódulos esféricos, e cuja composição envolve cloro, crómio e oxigénio. Os nódulos esféricos correspondem, muito provavelmente, a crómio metálico enquanto a rede que forma fissuras corresponde ao produto insolúvel, possivelmente de Cr(II). Este composto é o responsável pela “passivação” da superfície do eléctrodo de carbono vítreo observada nos voltamogramas cíclicos, sendo os nódulos esféricos o resultado da redução de iões Cr(II) a Cr(0) que ocorre, embora em pequena escala, no intervalo de potenciais em que se observa a “passivação” da superfície.

No estudo electroquímico da mistura 2,5:1 (ChCl:Cr) + 20 % H<sub>2</sub>O, os resultados são ligeiramente diferentes, não se observando qualquer “passivação” do eléctrodo. Provavelmente a espécie de Cr(III) a ser reduzida nesta mistura é diferente da existente na mistura 1:2 (ChCl:Cr), possivelmente o complexo  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$  (resultante do equilíbrio  $[Cr(H_2O)_3Cl_3] + H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^-$ ).

A análise dos cronoamperogramas, usando diferentes modelos teóricos, revela uma evolução sistemática do processo de electrodeposição, quer por alteração do potencial aplicado quer pela utilização de misturas diferentes. Em ambas as misturas estudadas é contabilizado, para intensidade de corrente total obtida, a contribuição do ajuste de cargas na dupla camada ( $j_{dl}$ ) e a contribuição de um processo de adsorção de espécies de Cr(II) que ocorre antes de e simultaneamente ao processo de nucleação.

Para a mistura 1:2 (ChCl:Cr) a potenciais menos catódicos o mecanismo de nucleação envolve uma nucleação instantânea com crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina. Para potenciais mais negativos, observa-se um aumento de intensidade de corrente a tempos mais longos que é devida a um mecanismo de nucleação progressivo com crescimento 3D controlado pela incorporação de ad-átomos na periferia dos núcleos em crescimento. O depósito obtido com esta mistura apresenta duas morfologias distintas, uma em forma de flocos e outra em forma de núcleos semi-esféricos e possui coloração preta. O primeiro mecanismo ( $2D_{i-li}$ ) dá origem a um depósito com morfologia de flocos cuja composição envolve a presença de crómio, cloro e oxigénio. O segundo mecanismo ( $3D_{p-li}$ ) origina a formação de núcleos semi-esféricos, cuja composição não se conseguiu determinar.

Relativamente à mistura 2,5:1 (ChCl:Cr) + 20 % H<sub>2</sub>O, a potenciais menos catódicos, a deposição ocorre segundo um mecanismo de nucleação progressivo seguido de crescimento 3D controlado pela incorporação de ad-átomos na periferia dos núcleos em crescimento. A potenciais mais negativos o mecanismo de nucleação mantém-se, mas o crescimento ocorre segundo um plano bidimensional. Esta mistura dá origem a um depósito brilhante de crómio metálico em forma de núcleos semi-esféricos bem definidos.

O estudo da espectroscopia de impedância acústica (QCM) em simultâneo com a voltametria cíclica para a mistura 1:2 (ChCl:Cr) revelou que quando são utilizados cristais de quartzo revestidos com ouro, a deposição de crómio (não necessariamente metálico) inicia-se desde cedo (aproximadamente -0,79 V) quando se observa o aumento da intensidade de corrente durante a redução de Cr(III), dando origem a um depósito não

uniforme. Não foi possível obter resultados satisfatórios com cristais de quartzo revestidos com platina, sendo uma boa alternativa a esta superfície a utilização de cristais de quartzo revestidos a ouro com filme de platina em cima do ouro. A morfologia dos depósitos obtidos apresenta um aspecto não uniforme, com composição composta por crómio, cloro e oxigénio.

Relativamente à mistura 2,5:1 ( $\text{ChCl:Cr}$ ) + 20 %  $\text{H}_2\text{O}$ , não foi possível realizar o estudo de QCM utilizando cristais de ouro, pois ocorre remoção deste revestimento, tendo sido obtidos dados relativos à superfície de platina. O estudo de EQCM realizados com cristais de platina revelou que para esta superfície não é possível utilizar potenciais muito negativos, aos quais poderá ocorrer remoção do filme de platina. Este problema foi ultrapassado novamente pela utilização de cristais de ouro revestidos com platina, não se conseguindo distinguir os núcleos de crómio dos depósitos de platina. No entanto os depósitos são compostos maioritariamente por crómio.



# Abstract

The present thesis describes the electrochemical deposition of chromium from deep eutectic solvents (DES) based on choline chloride (ChCl) and chromium (III) chloride hexahydrated with eutectic compositions of 1:2 (ChCl:Cr) and 2.5:1 (ChCl:Cr) + 20% H<sub>2</sub>O. The nucleation and growth mechanisms of chromium electrodeposition from these solvents was studied as well as the effect of added water on this process.

The study of electrochemical behavior of these DES by cyclic voltammetry is discussed in detail. It is shown that the amount of water present in the mixture is a crucial factor for the changes recorded, and the molar ratios of the constituents of the mixture also have a small contribution to such results.

The reduction of Cr(III) ions to chromium metal occurs through two electrochemical steps, from Cr(III) to Cr(II) and from Cr(II) to Cr(0). The Cr(III)/Cr(II) electron exhibited transfer step reversible behavior under the experimental conditions studied with 1:2 (ChCl:Cr) mixture.

The mechanism of reduction of Cr (III), in 1:2 (ChCl:Cr) mixtures, involves a slow process comprising Cr(II) species, which is probably due to its reaction to give an insoluble product on the electrode surface. The species of Cr(III) to be reduced in this mixture is probably the complex  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  that is present in chloride rich media.

It was possible to observe and analyze by SEM the film that "passivates" the vitreous carbon surface. The surface morphology of this film shows a non-uniform deposit formed by a cracked structure with a network of microcracks and spherical nodules, which composition involves chromium, chloride and oxygen.

The spherical nodules correspond most probably to metallic chromium as the network forming cracks corresponds to an insoluble product, possibly of Cr(II). This compound is the responsible for the "passivation" of the glassy carbon electrode surface that is observed in the cyclic voltammograms, being the spherical nodules the result of reduction of Cr(II) ions to Cr(0), which occurs within the potential "passivation" range.

In the electrochemical study of the 2.5:1 (ChCl:Cr) + 20 % H<sub>2</sub>O mixtures, the results are slightly different. It is not observed any "passivation" of the electrode, probably due to differences in the Cr(III) species being reduced, probably the complex

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  (which results from the equilibrium  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + \text{Cl}^-$ ).

The analysis current transients, using different theoretical models, show that the systematic evolution of electrocrystallization process is observable through the gradual modification of the applied potential to the electrode or by using different mixtures. Besides the contribution of the double layer charge, it is accounted for the total current of current-transients of both mixtures the contribution of an adsorption process of Cr(II) species, which occurs prior to and simultaneously with the nucleation process.

For 1:2 (ChCl:Cr) mixture, at not so negative potentials the current-time transients were described theoretically in terms of two-dimensional instantaneous nucleation limited by lattice incorporation of ad-atoms to the periphery of a growing nucleus, taking into account the overlap of nuclei ( $2D_{i-li}$ ). At more negative potentials, the transients were explained by a combination of two different kinds of parallel nucleation processes, 2D instantaneous nucleation and 3D progressive nucleation ( $3D_{p-li}$ ), each of which was controlled by lattice incorporation of chromium ad-atoms. The deposit obtained with this mixture is composed by flake like structures and semi-spherical nuclei. While the first mechanism,  $2D_{i-li}$ , give rise to a flake like deposit, which composition involves chromium, chloride and oxygen, the second mechanism,  $3D_{p-li}$ , affords the formation of the semi-spherical nuclei, which composition could not be determined.

For the 2.5:1 (ChCl:Cr) + 20 %  $\text{H}_2\text{O}$  mixture, at less negative potentials, the deposition occurs under a progressive nucleation mechanism with 3D growing nuclei controlled by lattice incorporation of chromium ad-atoms. At more negative potentials the nucleation mechanism remains the same, but growth occurs in a two-dimensional plane. This mixture leads to a bright metallic chromium film with morphology of semi-spherical nuclei.

It was demonstrated, using the acoustic impedance spectroscopy simultaneously with cyclic voltammetry that the deposition processes in both liquids starts at potentials not so negative (around -0,79 V). The deposit could not be of metallic chromium. A good alternative to the use of a quartz crystal deposited with Pt film, is to deposit Pt onto a Au film.

The mixture 1:2 (ChCl:Cr) give rise to a non-uniform deposit, which was seen using AFM and SEM images, composed by chromium, chloro and oxygen. For the 2.5:1 (ChCl:Cr) + 20 %  $\text{H}_2\text{O}$  mixture it was not possible to distinguish the chromium nuclei

from the platinum nuclei from SEM, although AFM shows a rougher surface and the microanalysis shows a deposit composed mainly by chromium.

.





# Résumé

Le présente thèse décrit le dépôt électrochimique de chrome à partir des solvants de faible eutectique (DES) à base de chlorure de choline (CHCl) et chlorure de chromim (III) hexahydraté avec des compositions eutectiques de 1:2 (CHCl: Cr) et 2,5:1 (CHCl: Cr) + 20 % H<sub>2</sub>O. Les mécanismes de nucléation et croissance de électrodéposition de chrome à partir de ces solvants a été étudiée ainsi que l'effet de l'eau ajoutée sur ce processus.

L'étude du comportement électrochimique de ces DES par voltamétrie cyclique est abordée en détail. Il est montré que la quantité d'eau présente dans le mélange est un facteur crucial pour que les modifications enregistrées, et les rapports molaires des constituants du mélange ont également une petite contribution à de tels résultats.

Le mécanisme de réduction de Cr (III) à Cr (0) dans les mélanges étudiés ce fait en deux étapes consécutives de Cr (III) au Cr (II) et ensuite en Cr (0). L'utilisation d'un mélange 1:2 (CHCl:Cr) et dans les conditions expérimentales utilisées un comportement réversible a été observée pour l'étape de transfert d'électrons entre le Cr (III) / Cr (II). Il a été montré que le mécanisme de réduction du Cr (III) comprend un processus lent qui empêche la croissance des films avec la formation de Cr (II). Il est proposé que l'espèce est le chrome (II) qui aboutit à la formation d'un composé stable et insoluble qui se dépose sur la surface avec la "passivation" de l'électrode. Les espèces de Cr (III) réduites dans ce mélange est probablement le complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  est présent dans les mélanges riches en chlorures. La surface «passif» de l'électrode GC a été observé par SEM. La surface a une structure non uniforme, qui forme un réseau avec des nodules sphériques et des fissures, avec chlore, du chrome et d'oxygène dans sa composition. Les nodules sphériques correspondent le plus probablement au chrome métallique et le réseau formant des fissures correspond à un produit insoluble, éventuellement avec Cr (II). Ce composé est responsable de la "passivation" la surface de l'électrode de carbone vitreux observée dans les voltamogrammes cycliques, les noeuds sphériques et le résultat de la réduction des ions Cr (II) au Cr (0) se produit, même si en petite échelle dans la fenêtre de potentiel où il ya une "passivation" de la surface. Dans l'étude électrochimique du mélange 2,5:1 de (CHCl: Cr) + 20 % H<sub>2</sub>O, les résultats sont légèrement différents, il n'y a pas de la "passivation" de l'électrode. Probablement la forme de Cr (III) réduite dans ce mélange est différente de celle de la mélange 1:2 (CHCl:Cr). L'analyse des cronoamperogrammes en utilisant des

modèles théoriques, montre une évolution systématique du processus d'électrodéposition, ou en modifiant le potentiel appliqué soit à l'aide de différents mélanges. Les deux mélanges étudiées l'intensité du courant total est obtenu par les contributions du chargement de la double couche ( $j_{dl}$ ) de l'adsorption de Cr (II) qui se produit avant et simultanément avec le processus de nucléation.

Au mélange 1:2 (CHCl:Cr) et pour des potentiels moins cathodiques le mécanisme de nucléation comprend une nucléation 2D instantanée avec la croissance contrôlée par l'incorporation d'adatoms dans le réseau. À des potentiels plus négatifs, il ya une augmentation de l'intensité de courante pour des temps plus long en raison d'une mécanisme de nucléation progressive avec croissance 3D contrôlée par l'incorporation d'adatoms dans la périphérie de noyaux de croissance. Le dépôt obtenu avec ce mélange présente deux morphologies différentes, une dans la forme de flocons et l'autres sous la forme de noyaux semi-sphériques et ave une couleur noire. Le premier mécanisme ( $2D_{i-li}$ ) donne lieu à un dépôt à la morphologie de flocons et une composition avec du chrome, du chlore et d'oxygène. Le second mécanisme ( $3D_{p-li}$ ) donne origine a la formation de noyaux semi-sphériques, la composition n'a pu être déterminé.

Le mélange 2,5:1 (CHCl:Cr) + 20 % H<sub>2</sub>O, pour les potentiels moins cathodique, forme des dépôts suivant mécanisme de nucléation progressive suivie par une croissance 3D contrôlée par l'incorporation d'adatoms dans la périphérie des noyaux en croissance. Pour les potentiels plus négatives le mécanisme de nucléation est maintenue, mais la croissance a lieu dans un plan bidimensionnel. Ce mélange donne lieu à un dépôt de chrome métallique lumineuse sous la forme de noyaux semi-sphériques bien définies.

L'étude de la spectroscopie d'impédance acoustique (QCM) en même temps que voltamétrie cyclique pour le mélange 1:2 (CHCl:Cr) montre que lors de l'utilisation du cristal de quartz recouvert d'or, le dépôt de chrome (pas nécessairement métallique) commence lorsque l'on observe l'augmentation de l'intensité du courant pendant de la réduction de Cr (III), et origine dépôt irrégulier. Il n'a pas été possible d'obtenir des résultats satisfaisants cristal de quartz recouvert de platine étant une alternative à cette surface à l'aide de cristal de quartz recouvert d'un film d'or avec de la platine sur le dépôt d'or. La morphologie des dépôts obtenus a un aspect non-homogène, une composition constituée de chrome, de chlore et d'oxygène.

Le mélange 2,5:1 ( $\text{CHCl}_3\text{:Cr}$ ) + 20 %  $\text{H}_2\text{O}$ , n'a pas été possible d'étudier par QCM à l'aide de cristaux d'or car l'enlèvement du revêtement se produit. Des bons resultads on été obtenues sur la surface de platine. L'étude d'EQCM menée avec des cristaux de platine a montré que pour cette surface n'est pas possible d'utiliser le potentiel très négatif, car le retrait du film de platine peut se produire. Ce problème a été surmonté par l'utilisation à nouveau de cristaux d'or avec un revêtement de platine, mais il n'était pas possible de distinguer les noyaux de chrome des noyaux de platine, mais quand même les dépôts sont composés principalement de chrome.



<b>Índice</b>	
<i>Nucleação e crescimento de filmes de crómio a partir de solventes de baixo eutético</i> .....	<b>i</b>
<i>Agradecimentos</i> .....	<b>i</b>
<i>Resumo</i> .....	<b>iii</b>
<i>Abstract</i> .....	<b>vii</b>
<i>Résumé</i> .....	<b>xi</b>
<i>Índice</i> .....	<b>xv</b>
<i>Índice de Figuras</i> .....	<b>xix</b>
<i>Índice de Tabelas</i> .....	<b>xxxii</b>
<i>Símbolos e Abreviaturas</i> .....	<b>xxxv</b>
<i>Capítulo 1 – Meios electrolíticos para electrodeposição</i> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1.2 Sais Fundidos</b> .....	<b>2</b>
<b>1.1.3 Líquidos iónicos</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1.4 Líquidos Iónicos a Baixas Temperaturas (RTILs)</b> .....	<b>4</b>
<b>1.1.5 Líquidos Iónicos de Baixo Eutético (DES)</b> .....	<b>6</b>
<b>1.1.6 Propriedades dos Líquidos Iónicos</b> .....	<b>11</b>
<b>1.2 A electroquímica do Crómio</b> .....	<b>20</b>
<b>1.2.1 Electroquímica do Cr(III) em soluções aquosas</b> .....	<b>22</b>
<b>1.2.2 Electroquímica do Cr(III) em soluções não aquosas</b> .....	<b>35</b>
1.2.2.1 Electroquímica do Cr(III) em sais fundidos ou líquidos iónicos a elevadas temperaturas > 100 °C .....	<b>35</b>
1.2.2.2 Electroquímica do Cr(III) em líquidos iónicos à temperatura ambiente <100 °C e DES .....	<b>42</b>
<i>Bibliografia</i> .....	<b>47</b>
<i>Capítulo 2 – Electroquímica e electrodeposição</i> .....	<b>55</b>

<b>2.1 Reacções electroquímicas.....</b>	<b>56</b>
<b>2.2 Processos de eléctrodo.....</b>	<b>60</b>
2.2.1 Transporte de massa.....	60
2.2.2 Cinética das reacções de eléctrodo.....	61
2.2.3 Região interfacial - Dupla camada eléctrica .....	62
<b>2.3 Electrodeposição .....</b>	<b>64</b>
2.3.1 Nucleação.....	72
<b><i>Bibliografia.....</i></b>	<b>86</b>
<b><i>Capítulo 3 – Técnicas e metodologias experimentais .....</i></b>	<b>89</b>
<b>3.1 Técnicas experimentais .....</b>	<b>89</b>
3.1.1 Voltametria cíclica .....	89
3.1.2 Espectroscopia de impedância acústica (realizada com uma microbalança de cristal de quartzo – QCM) .....	94
3.1.3 Cronoamperometria .....	98
3.1.5 Espectroscopia electrónica de varrimento (SEM) .....	100
3.1.6 Microscopia de Força atómica (AFM).....	101
<b>3.2 – Condições experimentais .....</b>	<b>103</b>
3.2.1 Preparação do líquido iónico .....	103
3.2.2. Procedimento experimental e equipamentos .....	104
3.2.3. Caracterização da superfície .....	106
<b><i>Bibliografia.....</i></b>	<b>108</b>
<b><i>Capítulo 4 – Apresentação e discussão dos resultados – técnicas electroquímicas .....</i></b>	<b>111</b>
<b>4.1. Deposição de crómio a partir da mistura de cloreto de colina e cloreto de crómio hexahidratado 1:2 (mistura 1) .....</b>	<b>111</b>
4.1.1. Voltametria cíclica.....	111
4.1.2. Cronoamperometria e SEM .....	127
<b>4.2. Deposição de crómio a partir da mistura de cloreto de colina e cloreto de crómio hexahidratado 2,5:1(ChCl:Cr) + 20 % H<sub>2</sub>O (mistura 2).....</b>	<b>150</b>
4.2.1. Voltametria cíclica.....	150
4.2.2. Cronoamperometria e SEM .....	161
<b>4.3. Mistura 3 – 1:2 (ChCl:Cr) + x % H<sub>2</sub>O .....</b>	<b>191</b>

4.3.1. Voltametria cíclica.....	191
<b>Bibliografia .....</b>	<b>202</b>
<b>Capítulo 5 – Espectroscopia de impedância acústica usando QCM .....</b>	<b>203</b>
5.2. Mistura 1 – 1:2 (ChCl:Cr).....	206
5.2.1. Estudo da deposição de crómio em cristais de quartzo recobertos com filme de ouro .....	206
5.2.2. Estudo da deposição de crómio em cristais de quartzo recobertos com filme de platina .....	222
5.2.3. Estudo da deposição de crómio em cristais de quartzo recobertos com filme de ouro em que é depositado um filme de platina.....	227
5.3. Mistura 2 – 2,5:1 (ChCl:Cr) + 20 % H <sub>2</sub> O.....	233
5.3.1. Estudo da deposição de crómio em cristais de quartzo recobertos com filme de ouro .....	233
5.3.2. Estudo da deposição de crómio em cristais de quartzo recobertos com filme de platina .....	235
5.3.3. Estudo da deposição de crómio em cristais de quartzo recobertos com filme de ouro em que é depositado um filme de platina.....	241
<b>Bibliografia .....</b>	<b>243</b>
<b>Capítulo 6 – Conclusões e perspectivas futuras .....</b>	<b>245</b>
6.1. Conclusões finais.....	245
6.2. Perspectivas futuras.....	248
<b>Anexo A – Electrodeposição de platina .....</b>	<b>249</b>





## Índice de Figuras

Fig. 1. 1 – Estrutura do cloreto de colina.....	8
Fig. 1. 2 – Formação de um buraco ou lacuna num líquido, pelo deslocamento relativo dos iões em contacto <sup>[104]</sup> .....	17
Fig. 1. 3 – Fotografia de uma amostra de cristal de crocoíte <sup>[112]</sup> .....	20
Fig. 1. 4 – Utilizações industriais de crómio (Fonte: <sup>[120]</sup> ).....	20
Fig. 1. 5– Diagramas de Pourbaix do crómio em função do pH e do potencial à temperatura de 25 °C, para a) $[Cr] = 10^{-6}$ M e b) $[Cr] = 10^{-8}$ M <sup>[167]</sup> .....	27
Fig. 1. 6 – Esquema representativo da distribuição dos electrões pelo diagrama de energias para a) <b>CrH2O63</b> + - estrutura octaédrica; b) <b>CrH2O62</b> + - estrutura octaédrica distorcida. ....	31
Fig. 1. 7 – Esquema representativo da evolução morfológica dos depósitos de crómio a diferentes sobrepotenciais. onde $\eta N$ , $\eta G1$ e $\eta G2$ representam os potenciais aplicados, na ordem de grandeza $\eta N > \eta G1 > \eta G2$ , <sup>[179]</sup> .....	39
Fig. 2. 1 – Representação dos processos de a) redução b) oxidação das espécies A em solução. As orbitais moleculares (OM) das espécies A mostradas são as ocupadas de maior energia e as vazias de menor energia <sup>[1, 10]</sup> .....	57
Fig. 2. 2 – Mecanismos de transferência de carga na interface eléctrodo/electrólito. Processos Faradaicos e não-Faradaicos (capacitivos) <sup>[11]</sup> .....	58
Fig. 2. 3 – a) Curva i-E para uma reacção reversível envolvendo duas espécies solúveis sem a presença inicial de R.....	59
Fig. 2. 4 – Esquema representativo da dupla camada eléctrica numa superfície carregada negativamente, para uma interface eléctrodo/electrólito composto por solventes moleculares. IHP – Plano Interno de Helmholtz; OHP – Plano Externo de Helmholtz <sup>[6, 10, 14]</sup> .....	63
Fig. 2. 5 – Representação esquemática do modelo de multicamadas para dupla camada eléctrica da interface eléctrodo/IL <sup>[15]</sup> .....	64
Fig. 2. 6 – Ilustração dos estados iniciais do processo de electrodeposição <sup>[6]</sup> .....	66
Fig. 2. 7 – Representação esquemática das estruturas dos grãos <sup>[5]</sup> .....	67
Fig. 2. 8 – Mecanismos de transferência do ião para a superfície <sup>[28, 29]</sup> .....	68
Fig. 2. 9 – Representação esquemática de diferentes modos de crescimento de depósitos metálicos num substrato de natureza diferente da do metal a depositar (S): a) Volmer-Weber (formação de ilhas 3D; b) Frank-van Merwe (formação camada-a-camada do depósito); c) Stranski-Krastanov (formação de ilhas 3D em cima de camada 2D) <sup>[28, 33]</sup> .....	71
Fig. 2. 10 – Representação esquemática da função $\Delta GN$ <sup>[5]</sup> .....	74
Fig. 2. 11 – Modelos de núcleos na superfície: a) cilindros 2D; b) hemisferas 3D; c) cones circulares; d) pirâmides <sup>[5]</sup> .....	75

Fig. 2. 12 – Diagrama esquemático do crescimento das zonas de difusão e a sua eventual sobreposição <sup>[5, 51]</sup> .....	76
Fig. 2. 13 – Representação teórica dos transientes $i = f(t)$ para nucleação (–) instantânea e (---) progressiva <sup>[5]</sup> .....	78
Fig. 2. 14 – Transiente experimental $i = f(t)$ obtido durante o crescimento mononuclear camada-a-camada. Os picos de intensidade de corrente indicam a formação e o crescimento de novas camadas <sup>[5]</sup> ..	79
Fig. 2. 15 – Transiente $i = f(t)$ para a deposição metálica juntamente com correntes obtidas pelos modelos teóricos de cada camada para um crescimento de multicamadas multinuclear. Nucleação 2D progressiva considerando a sobreposição <sup>[5]</sup> .....	80
Fig. 2. 16 – Transiente $i = f(t)$ para nucleação 3D progressiva com sobreposição de núcleos <sup>[5]</sup> ...	80
Fig. 2. 17 – Transiente Potenciostático $i = f(t)$ com efeito de sobreposição <sup>[5]</sup> .....	80
Fig. 3. 1 – a) Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica; b) Voltamograma cíclico típico para um sistema reversível <sup>[1, 3, 4]</sup> .....	90
Fig. 3. 2 – Voltamograma cíclico típico obtido para o sistema $\text{CoCl}_2$ em $\text{NH}_4\text{Cl}$ , num eléctrodo de ouro <sup>[6]</sup> .....	93
Fig. 3. 3 – Cristal de quartzo utilizado numa num EQCM <sup>[22]</sup> .....	94
Fig. 3. 4 – Cortes do cristal de quartzo a) corte AT e b) corte BT <sup>[15]</sup> .....	95
Fig. 3. 5 – Análise da impedância baseia-se na curva da admitância eléctrica. Os parâmetros centrais de medição são a frequência de ressonância, $f_{\text{res}}$ , e a largura da banda, $2\Gamma$ <sup>[14]</sup> .....	97
Fig. 3. 6 – Representação esquemática de a) salto de potencial; b) Cronoamperograma obtido a partir do salto de potencial <sup>[1, 4]</sup> .....	98
Fig. 3. 7 – Ilustração dos constituintes mais importantes de um microscópio electrónico de varrimento <sup>[27, 28]</sup> .....	101
Fig. 3. 8 – Representação esquemática de: (a) funcionamento do AFM; (b) dos diferentes modos de varrimento <sup>[32]</sup> .....	102
Fig. 3. 9 – Representação esquemática da célula utilizada na experiências de espectroscopia de impedância acústica electroquímica (EQCM) <sup>[33]</sup> .....	106
Fig. 4. 1– Voltamogramas cíclicos para a mistura 1 $\lambda = 1,02 \text{ mS.cm} - 1$ ; $T = 60^\circ\text{C}$ num a) macroeléctrodo, considerando diferentes compensações IR e b) microeléctrodo de GC a uma velocidade de varrimento de $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	111
Fig. 4. 2 – a) Voltamogramas cíclicos sucessivos para a mistura 1 $\lambda = 1,12 \text{ mS.cm} - 1$ ; $T = 60^\circ\text{C}$ num macroeléctrodo à velocidade de $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ; b) e c) imagens SEM da superfície do eléctrodo parando o CV ao potencial 0,55 V (varrimento 4), ampliações: (a) $20\,000\times$ , (b) $50\,000\times$ ; d) e g) microanálise das zonas assinaladas nas imagens SEM. ....	113
Fig. 4. 3 – Estados iniciais dos voltamogramas cíclicos para a mistura 1 $\lambda = 1,10 \text{ mS.cm} - 1$ ; $T = 60^\circ\text{C}$ , velocidade de varrimento $20 \text{ mV.s}^{-1}$ num a) macroeléctrodo b) microeléctrodo de GC. ....	115

Fig. 4. 4 – Perfis $j$ -E (linhas contínuas) e Q-E (linhas tracejadas) relativos aos resultados obtidos na Fig. 4. 3 a) redução ; b) oxidação. ....	115
Fig. 4. 5 – a) a d) Imagens SEM do depósito obtido na região de “passivação”, com ampliação de (a) 5 000 $\times$ ; (b) 15 000 $\times$ ; (c) e (d) 30 000 $\times$ . (e) a (h) microanálise das zonas assinaladas: e) zona 1; f) zona 2; g) zona 3 e h) zona 4. (i) varrimento linear registado antes do crescimento do depósito para a mistura 1 $\lambda = 1,11 \text{ mS.cm}^{-1}$ ; $T = 60^\circ\text{C}$ a uma velocidade de varrimento de $5 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	118
Fig. 4. 6 – Estados iniciais dos voltamogramas cíclicos para a mistura 1 $\lambda = 1,08 \text{ mS.cm}^{-1}$ ; $T = 60^\circ\text{C}$ num microeléctrodo de GC, a uma velocidade de varrimento de $500 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	119
Fig. 4. 7 – Ciclos sucessivos de CVs para a mistura 1 $\lambda = 1,08 \text{ mS.cm}^{-1}$ ; $T = 60^\circ\text{C}$ num microeléctrodo de GC à velocidade de varrimento de $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	120
Fig. 4. 8 – Ciclos sucessivos de CVs para a mistura 1 $\lambda = 1,10 \text{ mS.cm}^{-1}$ ; $T = 60^\circ\text{C}$ num microeléctrodo de GC à velocidade de varrimento de $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	122
Fig. 4. 9– Voltamogramas cíclicos para a mistura 1 $\lambda = 1,02 \text{ mS.cm}^{-1}$ ; $T = 60^\circ\text{C}$ num eléctrodo de GC a) macroeléctrodo e b) microeléctrodo a diferentes velocidades de varrimento. ....	123
Fig. 4. 10 – Voltamogramas cíclicos para a mistura 1 $\lambda = 1,06 \text{ mS.cm}^{-1}$ ; $T = 60^\circ\text{C}$ num a) macroeléctrodo (IR 200 Ohm) e b) microeléctrodo de GC, fixando o limite de potencial negativo, a diferentes velocidades de varrimento. ....	123
Fig. 4. 11 – a) Dependência entre o logaritmo da intensidade de pico catódico $\log - i_{pc}$ em função do logaritmo da velocidade de varrimento $\log v$ para a mistura 1 a $60^\circ\text{C}$ num eléctrodo de GC a) macroeléctrodo b) microeléctrodo. ....	124
Fig. 4. 12 – Esquema do mecanismo das reacções. ....	126
Fig. 4. 13 – Esquema dos ensaios cronoamperométricos realizados na Fig. 4. 14.....	127
Fig. 4. 14 – Cronoamperogramas obtidos com a) macroeléctrodo e b) microeléctrodo de GC na mistura 1 duração de 10 segundos a $60^\circ\text{C}$ . Inserido nas figuras encontram-se os cronoamperogramas do processo de limpeza do eléctrodo efectuado com um pulso de duração de 10 s ao potencial 0 V. ....	127
Fig. 4. 15 – Cronoamperogramas obtidos com macroeléctrodo de GC na mistura 1 a $60^\circ\text{C}$ duração de (a) 1 segundos, intervalo de potenciais -1,20 a -1,70 V; (a)' 1 segundos, intervalo de potenciais -1,70 a -2,20 V, sem qualquer limpeza prévia da superfície (b) 10 segundos, com limpeza mecânica prévia da superfície.....	128
Fig. 4. 16 – Cronoamperogramas obtidos com microeléctrodo de GC (duração 1 segundo) na mistura 1 a $60^\circ\text{C}$ , com limpeza electroquímica prévia consistindo num salto de 10 segundos ao potencial 0V .....	129
Fig. 4. 17 – Comparação do cronoamperograma obtido a -2,60 V (Fig. 4. 15(b)) com macroeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação: a) $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li$ ; b) $j = j_{dl} + j_{2Di} - li + j_{3Dp} - li$ ; c) $j = j_{dl} + j_{2Dp} - li + j_{3Di} - li$ ; d) $j = j_{dl} + j_{2Dp} - li + j_{3Dp} - li$ .....	132
Fig. 4. 18 – Comparação do cronoamperograma obtido ao potencial de -2,60 V com macroeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação $j = j_{dl} + j_{2Di} - li + j_{3Dp} - li$ . ....	133

Fig. 4. 19 – Comparação do cronoamperograma obtido a -2,40 V (Fig. 4. 15(b)) com macroeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação: a)  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li$ ; b)  $j = j_{dl} + j_{2Di} - li + j_{3Dp} - li$ ; c)  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li + j_{3Dp} - li$ . ..... 135

Fig. 4. 20 – Representação das contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais de -2,60 V e -2,40 V (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 15(b)) num macroeléctrodo com polimento prévio: a)  $i_{dl}$ ; b)  $i_r$  e c)  $i_{3Di} - li$ . ..... 136

Fig. 4. 21 – Representação das contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais de -2,60 V e -2,40 V (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 15(b)) num macroeléctrodo com polimento prévio: a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$  e c)  $j_{2Di} - li$ . ..... 137

Fig. 4. 22 – Representação das contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais de -2,60 V e -2,40 V (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 15(b)) num macroeléctrodo com polimento prévio: a)  $i_{dl}$ ; b)  $i_{2Di} - li$  e c)  $i_{3Dp} - li$ . ..... 137

Fig. 4. 23 – Comparação do cronoamperograma obtido a vários potenciais (Fig. 4. 15(b)): a) -1,80 V; b) 1,90 V; c) -2,00 V; d) -2,20 V; e) -2,40 V; f) -2,60 V com macroeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li$  ou  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li + j_{3Dp} - li$ , conforme indicado. .... 139

Fig. 4. 24 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 15(b)) num macroeléctrodo de GC com polimento prévio: a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$ ; c)  $j_{2Di} - li$ ; d)  $j_{3Dp} - li$ . ..... 140

Fig. 4. 25 – Comparação do cronoamperograma obtido a vários potenciais (Fig. 4. 14 (a)): a) -1,60 V; b) 1,80 V; c) -2,00 V; d) -2,20 V; e) -2,54 V; f) -2,80 V com macroeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li$  ou  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li + j_{3Dp} - li$ , conforme indicado. .... 142

Fig. 4. 26 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 14(a)) num macroeléctrodo de GC com polimento prévio: a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$ ; c)  $j_{2Di} - li$ ; d)  $j_{3Dp} - li$ . ..... 142

Fig. 4. 27 – Comparação do cronoamperograma obtido a -1,60 V (Fig. 4. 14(b)) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação: a)  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li$ ; b)  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Dp} - li$ . ..... 143

Fig. 4. 28 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos aos potenciais indicados (Fig. 4. 14(b)) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com as equações:  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li$  e  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Dp} - li$ . ..... 145

Fig. 4. 29 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos aos potenciais indicados (Fig. 4. 14(b)) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com as equações (a)  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li + j_{3Dp} - li$  e (b)  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Dp} - li + j_{3Dp} - li$ . ..... 146

Fig. 4. 30 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 14(b)) num microeléctrodo com limpeza electroquímica prévia: a)  $j_{2Di} - li$ ; b)  $j_{2Dp} - li$ . ..... 146

Fig. 4. 31 – Imagens obtidas por SEM para o macroeléctrodo de GC após os cronoamperogramas da Fig. 4. 14(a), ampliações: a) 15 ×; b) 1000 ×; c) 1000 ×; d) 5500 ×; e) 5000 ×; f) 5000 ×, para a mistura 1 a 60 °C. Espectros de raio-X da superfície em questão das zonas assinaladas em b): g) zona 1; h) zona 2.....	147
Fig. 4. 32 – a) Cronoamperograma obtido com macroeléctrodo de GC, salto de potencial -1,80 V durante 20 segundos na mistura 1, 60 °C. b) a f) Imagens obtidas por SEM, ampliações: b) 15 ×; c) 100 ×; d) 1000 ×; e) 2000 ×; f) 5000 ×. Espectros de raio-X da superfície em questão das zonas assinaladas em c): g) zona 1; h) zona 2; i) zona 3; j) zona 4.....	148
Fig. 4. 33 – Voltamogramas cíclicos para a mistura 2 $\lambda = 7,9 \text{ mS.cm} - 1$ ; $T = 40^\circ\text{C}$ num a) macroeléctrodo, na ausência e presença de compensação óhmica e b) microeléctrodo de GC (velocidade de varrimento de $20 \text{ mV.s}^{-1}$ ). ....	150
Fig. 4. 34 – Estados iniciais (ciclos sucessivos) dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 $T = 40^\circ\text{C}$ , velocidade de varrimento $20 \text{ mV.s}^{-1}$ num macroeléctrodo de GC a) $\lambda = 8,7 \text{ mS.cm} - 1$ ; b) $\lambda = 9,4 \text{ mS.cm} - 1$ . ....	152
Fig. 4. 35 – Últimos varrimentos obtidos nos ensaios da Fig. 4. 34. ....	153
Fig. 4. 36 – Estados iniciais (ciclos sucessivos) dos voltamogramas cíclicos após primeiro ciclo ao limite de potencial mais negativo, para a mistura 2 $\lambda = 9,1 \text{ mS.cm} - 1$ ; $T = 40^\circ\text{C}$ ; $IR 300 \Omega$ , velocidade de varrimento $20 \text{ mV.s}^{-1}$ num macroeléctrodo de GC.....	154
Fig. 4. 37 – Estados iniciais (ciclos isolados) dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 $\lambda = 8,0 \text{ mS.cm} - 1$ . $T = 40^\circ\text{C}$ , $IR 300 \Omega$ , velocidade de varrimento $20 \text{ mV.s}^{-1}$ num macroeléctrodo de GC.....	155
Fig. 4. 38 – Vários ciclos dos estados iniciais dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 $\lambda = 8,0 \text{ mS.cm} - 1$ ; $T = 40^\circ\text{C}$ , $IR 300 \Omega$ num macroeléctrodo a uma velocidade de varrimento de $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	155
Fig. 4. 39 – Vários ciclos dos estados iniciais dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 $\lambda = 10,8 \text{ mS.cm} - 1$ ; $T = 40^\circ\text{C}$ , $IR 300 \Omega$ num macroeléctrodo a uma velocidade de varrimento de $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	156
Fig. 4. 40 – Vários ciclos dos estados iniciais dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 $\lambda = 10,8 \text{ mS.cm} - 1$ ; $T = 40^\circ\text{C}$ , $IR 300 \Omega$ num macroeléctrodo a uma velocidade de varrimento de $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	157
Fig. 4. 41 – Estados iniciais (ciclos sucessivos) dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 $\lambda = 11,6 \text{ mS.cm} - 1$ ; $T = 40^\circ\text{C}$ , velocidade de varrimento $20 \text{ mV.s}^{-1}$ num microeléctrodo de GC; a) limites: -1,17 V; -1,41 V e -1,66 V; b) limites: -1,47 V; -1,69 V e -1,70 V.....	157
Fig. 4. 42 – Voltamogramas cíclicos para a mistura 2 $T = 60^\circ\text{C}$ num eléctrodo de GC (a,b) macroeléctrodo potencial limite negativo -1,65 V: (a) varrimento no sentido negativo, (b) varrimento no sentido positivo do potencial; c) macroeléctrodo – potencial limite negativo -1,45 V e d) microeléctrodo $\lambda = 11,0 \text{ mS.cm} - 1$ a diferentes velocidades de varrimento $\lambda = 10,6 \text{ mS.cm} - 1$ , $IR 300 \Omega$ . ....	158

Fig. 4. 43 – Dependência entre o logaritmo da densidade de corrente de pico catódica <b>log – j<sub>pc</sub></b> e o logaritmo da velocidade de varrimento <b>log v</b> para a mistura 2 a 40 °C num macroeléctrodo de GC, consoante o potencial limite negativo.....	160
Fig. 4. 44 – Esquema do mecanismo das reacções. ....	161
Fig. 4. 45 – Cronoamperogramas obtidos com macroeléctrodo de GC na mistura 2 duração de 5 segundos a 40 °C com 3 segundos de salto de limpeza prévio a 0V. ....	162
Fig. 4. 46 – Cronoamperogramas obtidos com macroeléctrodo de GC na mistura 2 duração de 20 segundos a 40 °C seguido de um impulso de sinal contrário com duração de 3 s a 0 V (inserido nas figuras). ....	162
Fig. 4. 47 – Cronoamperogramas obtidos com macroeléctrodo de GC na mistura 2 a 40 °C com a duração de: a) 1 segundos (saltos sucessivos); b) 20 segundos (eléctrodo limpo mecânicamente).....	163
Fig. 4. 48 – Cronoamperogramas sucessivos obtidos com microeléctrodo de GC na mistura 2 a tempos curtos a 40 °C. ....	164
Fig. 4. 49 – Cronoamperogramas sucessivos obtidos com microeléctrodo de GC na mistura 2 a tempos curtos a 40 °C. ....	164
Fig. 4. 50 – Cronoamperogramas sucessivos obtidos com microeléctrodo de GC na mistura 2 a tempos longos a 40 °C. ....	165
Fig. 4. 51 – Representação da densidade de corrente medida em função do potencial aplicado fixando o tempo do salto em 4 segundos (resultados referentes à Fig. 4. 50). ....	165
Fig. 4. 52 – Representação de <b>E = flogil – ii</b> fixando o tempo do salto em 4 s (resultados referentes à Fig. 4. 51).....	166
Fig. 4. 53 – Representação de <b>E = flogil – iil</b> fixando o tempo do salto em 4 s (resultados referentes à Fig. 4. 51).....	167
Fig. 4. 54 – Comparação entre resultados experimentais obtidos na Fig. 4. 48 aos potenciais a)-1,30 V; b) -1,35 V; c) -1,40 V; d) -1,60 V e as representações gráficas previstas teoricamente pela forma adimensional relativa ao crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina e considerando a sobreposição dos núcleos, para a mistura 2 a 40 °C. ....	168
Fig. 4. 55 – Comparação entre resultados experimentais obtidos na Fig. 4. 48 aos potenciais a)-1,30 V; b) -1,35 V; c) -1,40 V; d) -1,60 V e as representações gráficas previstas teoricamente pela forma adimensional relativa ao crescimento 3D controlado pela difusão das espécies em solução e considerando a sobreposição dos núcleos, para a mistura 2 a 40 °C. ....	169
Fig. 4. 56 – Comparação entre resultados experimentais obtidos na Fig. 4. 49 aos potenciais a) -1,84 V; b) -1,86 V; c) -1,88 V; d) -1,90 V e as representações gráficas previstas teoricamente pela forma adimensional relativa ao crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina e considerando a sobreposição dos núcleos, para a mistura 2 a 40 °C. ....	169
Fig. 4. 57 – Comparação entre resultados experimentais obtidos na Fig. 4. 49 aos potenciais a) -1,84 V; b) -1,86 V; c) -1,88 V; d) -1,90 V e as representações gráficas previstas teoricamente pela forma	

adimensional relativa ao crescimento 3D controlado pela difusão das espécies em solução e considerando a sobreposição dos núcleos, para a mistura 2 a 40 °C ..... 170

Fig. 4. 58 – Comparação do cronoamperograma obtido a -1,60 V (Fig. 4. 50, a ampliação é referente à Fig. 4. 48) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação: a)  $j = j_{dl} + j_{3Dp} - dc$ ; b)  $j = j_{dl} + j_r + j_{3Dp} - li$ ; c)  $j = j_{dl} + j_{2Di} - li + j_{3Di} - dc$ ; d)  $j = j_{dl} + j_{3Dp} - li + j_{3Di} - dc$ ..... 172

Fig. 4. 59 – Comparação do cronoamperograma obtido a -1,40 V (Fig. 4. 50) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação: a)  $j = j_{dl} + j_{3Dp} - dc$ ; b)  $j = j_{dl} + j_r + j_{3Dp} - li$ ; c)  $j = j_{dl} + j_{2Di} - li + j_{3Di} - dc$ ; d)  $j = j_{dl} + j_{3Dp} - li + j_{3Di} - dc$ . ..... 173

Fig. 4. 60 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais de -1,60 V e -1,40 V (ajuste dos dados experimentais da Fig. 4. 50): a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$  e c)  $j_{3Dp} - li$ . ..... 174

Fig. 4. 61 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos a a) -1,60 V; b) -1,40 V; c) -1,35 V; d) -1,30 V (Fig. 4. 50) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j_{3Dp} - li$ ..... 175

Fig. 4. 62 – Representação da contribuição de  $j_{3Dp} - li$  usada nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 50). ..... 175

Fig. 4. 63 – Representação da densidade de corrente fixando o tempo do salto em (preto) 0,100 s; (vermelho) 0,202 s e (verde) considerando a densidade de corrente máxima atingida pela contribuição  $j_{3Dp} - li$ , em função do potencial aplicado (resultados referentes à Fig. 4. 62). ..... 176

Fig. 4. 64 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos a a) -1,80 V; b) -1,840 V; c) -1,86 V e d) -1,88 V; (Fig. 4. 49) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j_{3Dp} - li$ ..... 177

Fig. 4. 65 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos a a) -1,80 V; b) -1,84 V; c) -1,90 V; d) -2,00 V (Fig. 4. 49) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j_{2Dp} - li$ ..... 178

Fig. 4. 66 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 49 num microeléctrodo de GC): a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$  e c)  $j_{2Dp} - li$ ..... 179

Fig. 4. 67 – Representação da densidade de corrente de pico, obtida através da contribuição  $j_{2Dp} - li$  apresentada na Fig. 4. 66(c), em função do potencial aplicado. .... 179

Fig. 4. 68 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos a a) -1,60 V; b) -1,70 V; c) -1,80 V; d) -1,90 V e e) -2,00 V (Fig. 4. 47(b)) com macroeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j_{3Dp} - li$ . ..... 182

Fig. 4. 69 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados da Fig. 4. 47(b)): a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$  e c)  $j_{3Dp} - li$ . ..... 182

Fig. 4. 70 – Comparação entre os cronoamperogramas obtidos e o transiente teórico após ajuste não linear com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j_{3Dp} - li$ : a) -1,70 V; b) -1,90 V e com a equação  $j = j_{dl} + j_r +$

<b>j2Dp – li:</b> c) -2,20 V; d) -2,30 V (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 45 com macroeléctrodo de GC).	184
Fig. 4. 71 – Representação das contribuições a) <b>j2Dp – li</b> e b) <b>j3Dp – li</b> usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 45, num macroeléctrodo de GC).	185
Fig. 4. 72 – a) Cronoamperograma obtido com macroeléctrodo de GC, potencial -1,70 V durante 20 segundos (IR 200 Ohm) na mistura 2, 40 °C. b) a c) Imagens obtidas por SEM, ampliações: b) <b>100 ×</b> ; c) <b>5 000 ×</b> . d) Espectros de raio-X da superfície em questão das zona assinalada – zona 1.	186
Fig. 4. 73 – a) Cronoamperograma obtido com macroeléctrodo de GC, potencial -1,80 V durante 20 segundos (IR 200 Ohm) na mistura 2, 40 °C. b) a d) Imagens obtidas por SEM, ampliações: b) <b>100 ×</b> ; c) <b>5 000 ×</b> . d) <b>10 000 ×</b> . E) Espectro de raio-X da superfície em questão das zona assinalada – zona 1.	186
Fig. 4. 74 – a) Cronoamperograma obtido com macroeléctrodo de GC, potencial -1,90 V durante 20 segundos (IR 200 Ohm) na mistura 2, 40 °C. b) a e) Imagens obtidas por SEM, ampliações: b) <b>100 ×</b> ; c) e d) <b>5 000 ×</b> ; e) <b>10 000 ×</b> . Espectros de raio-X da superfície em questão das zonas assinaladas: f) zona 1; g) zona 2.	187
Fig. 4. 75 – a) Cronoamperograma obtido com macroeléctrodo de GC, potencial -1,90 V durante 20 segundos (sem IR) na mistura 2, 40 °C. b) a c) Imagens obtidas por SEM, ampliações: b) <b>100 ×</b> ; c) <b>5 000 ×</b> . Espectro de raio-X da superfície em questão da zona assinalada: d) zona 1.	188
Fig. 4. 76 – Imagens obtidas por SEM para o macroeléctrodo de GC após os cronoamperogramas da Fig. 4. 45, ampliações: a) <b>15 ×</b> ; b) a d) <b>1000 ×</b> , para a mistura 2 a 40 °C. e) Espectros de raio-X da superfície em questão da zona 1.	188
Fig. 4. 77 – a) Cronoamperogramas sucessivos obtidos com macro GC para a mistura 2 utilizando compensação óhmica de 200 Ohm a 40 °C durante 5 segundos aumentando o potencial aplicado e respectivas imagens SEM. Ampliações: b) <b>15 ×</b> ; c) <b>100 ×</b> ; d) e e) <b>800 ×</b> ; f) <b>3000 ×</b> . g) Espectros de raio-X da superfície em questão da zona 1.	189
Fig. 4. 78 – Perfil de redução varrendo o potencial no sentido negativo para uma série de misturas, tendo como base a razão molar da mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) aumentando a quantidade de água adicionada ( $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ , $T = 60 \text{ °C}$ ) usando a) e b) microeléctrodos; c) macroeléctrodos de GC.	191
Fig. 4. 79 – Perfil de redução varrendo o potencial no sentido positivo para uma série de misturas, tendo como base a razão molar da mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) aumentando a quantidade de água adicionada ( $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ , $T = 60 \text{ °C}$ ) usando microeléctrodos.	193
Fig. 4. 80 – (a) Representação dos potenciais de meia-onda catódicos em função da condutividade da mistura 1 em microeléctrodos (resultados referentes à Fig. 4. 78(a,b)); (b) representação dos potenciais de pico catódicos em função da condutividade da mistura 1 em macroeléctrodos (resultados referentes à Fig. 4. 78(c)).	194
Fig. 4. 81 – Voltamogramas cíclicos usando macroeléctrodos, obtidos para a mistura 3 na presença de várias percentagens de água: 5, 10, 15 e 30 % considerando diferentes potenciais limite negativos: a) -0,90 V; b) -1,00 V; c) -1,20 V e d) -1,40 V ( $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ , $T=60 \text{ °C}$ ).	196



Fig. 4. 82 – (a) Perfil de redução varrendo o potencial no sentido negativo para um série de misturas, tendo como base a razão molar da mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) aumentando a quantidade de água adicionada na fase de preparação do líquido ( $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ ; $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) usando um macroeléctrodo de GC; (b) representação dos potenciais de pico catódicos em função da percentagem de água adicionada à mistura 1:2 (ChCl:Cr). .....	197
Fig. 4. 83 – Voltamogramas cíclicos considerando diferentes potenciais limite negativos para a mistura: mistura 3 com 5 % $\text{H}_2\text{O}$ $\lambda \cong 4,5 \text{ mS.cm} - 1$ ; b) mistura 3 com 10 % $\text{H}_2\text{O}$ $\lambda \cong 9,5 \text{ mS.cm} - 1$ ; c) mistura 3 com 15 % $\text{H}_2\text{O}$ $\lambda = 16,5 \text{ mS.cm} - 1$ e d) mistura 3 com 30 % $\text{H}_2\text{O}$ $\lambda = 34,5 \text{ mS.cm} - 1$ , usando macroeléctrodos ( $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ ; $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). .....	198
Fig. 4. 84 – Comparação entre o perfil de redução obtido quando a água é adicionada após à mistura 1 previamente preparada (preto) e o perfil de redução obtido quando a água é adicionada na fase de preparação da mistura 3 (vermelho). .....	199
Fig. 4. 85 – a) Voltamograma registado antes do crescimento do depósito para a mistura 3 + 5 % $\text{H}_2\text{O}$ ( $\lambda = 2,5 \text{ mS.cm} - 1$ ; $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $t = 60 \text{ minutos}$ ) a uma velocidade de varrimento de $20 \text{ mV.s}^{-1}$ ; b) e c) Imagens SEM do depósito obtido, com ampliações de: b) $10\,000\times$ ; c) $50\,000\times$ ; d) a f) Microanálise das zonas assinaladas: d) zona 1; e) zona 2; f) zona 3.....	200
Fig. 5. 1 – Voltamogramas cíclicos consecutivos para a mistura 1 a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ num eléctrodo de a) platina b) ouro, a uma velocidade de varrimento de $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	203
Fig. 5. 2 – Voltamogramas cíclicos para a mistura 2 ((2,5:1 ChCl:Cr + 20 % $\text{H}_2\text{O}$ ) a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ num eléctrodo de a) platina b) ouro, a uma velocidade de varrimento de $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	203
Fig. 5. 3 – Comparação entre voltamogramas cíclicos obtidos com um eléctrodo de ouro modificado com paltina e um disco de platina para a mistura 2 a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , velocidade de varrimento $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	205
Fig. 5. 4 – Dados da impedância acústica (EQCM) obtidos simultaneamente com voltamogramas cíclicos n um cristal de ouro à velocidade de $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos durante dois ciclos voltamétricos a) vista tridimensional; b) Variação da frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do potencial aplicado; c) Variação da frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo; d) Variação de frequência (---) e do potencial aplicado (–) em função do tempo decorrido. ....	206
Fig. 5. 5 – Variação de massa ( $\Delta m$ ) em função de: a) potencial aplicado e do tempo; b) $t_{1/2}$ e da c) carga e d) variação da carga em função do potencial e do tempo, para o intervalo de -0,436 a -2,48 V referente ao primeiro ciclo do estudo voltamétrico para a mistura 1 (1:2 ChCl:Cr). .....	208
Fig. 5. 6 – Variação de massa ( $\Delta m$ ) em função de: a) potencial aplicado e do tempo; b) $t_{1/2}$ e da c) carga e d) variação da carga em função do potencial e do tempo, para o intervalo de -0,436 a -2,48 V referente ao segundo ciclo do estudo voltamétrico para a mistura 1 (1:2 ChCl:Cr). .....	209
Fig. 5. 7 – Espectros de impedância acústica $U - f$ do cristal seco antes e após a voltametria cíclica. ....	210

Fig. 5. 8 – Resultados do factor Q obtidos em função de a) potencial aplicado, E e de b) $\Delta f_0$ . (o) valores de factor Q obtidos directamente da medição; (–) valores de factor Q calculados através do melhor ajuste .....	211
Fig. 5. 9 – Valores de factor Q representados em função da variação da frequência de pico ( $\Delta f_0$ ). .....	212
Fig. 5. 10 – Imagens de AFM da superfície obtida após dois ciclos voltamétricos num cristal de quartzo revestido a ouro, e seus perfis de altura, para a mistura 1 a $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , $T = 60^\circ\text{C}$ . a) $20,0 \times 17,0 \mu\text{m}$ ; b) $13,9 \times 13,8 \mu\text{m}$ ; c) $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}$ ; d) $1,53 \times 1,50 \mu\text{m}$ e perfis de altura correspondentes.....	213
Fig. 5. 11 – a) Imagem SEM de um cristal de quartzo revestido a ouro (ampliação: <b>5000</b> $\times$ ); b) a d) após a realização de dois ciclos voltamétricos com a mistura 1 a $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , $T = 60^\circ\text{C}$ (ampliações: b) <b>1000</b> $\times$ ; c) <b>1500</b> $\times$ ; d) <b>5000</b> $\times$ ). Microanálises das zonas assinaladas: e) Au; f) Z1 e g) Z2. ....	214
Fig. 5. 12 – Resultados de impedância acústica (EQCM) obtidos simultaneamente com voltametria cíclica um cristal de ouro à velocidade de $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , $60^\circ\text{C}$ . a) Conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos durante 5 ciclos voltamétricos, vista tridimensional e vista de topo (mais pequena); b) Variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do potencial aplicado; c) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo; d) Variação de frequência (---) e do potencial aplicado (–) em função do tempo decorrido. ....	215
Fig. 5. 13 – Fluxo de massa durante o 5º varrimento da voltametria cíclica: preto) sentido directo; vermelho) sentido inverso.....	215
Fig. 5. 14 – a) Variação de massa ( $\Delta m$ ) em função da carga (Q), b) representação da carga em função do potencial aplicado (o) e do tempo (–), para a mistura 1 (1:2 ChCl), $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , $60^\circ\text{C}$ , relativos ao sexto ciclo voltamétrico. ....	216
Fig. 5. 15 – Resultado de impedância acústica (QCM) para estudo cronoamperométrico em cristal de quartzo revestido a ouro com a mistura 1. Potencial -1,84 V durante 10 minutos; a) conjunto de 30 curvas de admitância obtidos durante o salto de potencial – representação tridimensional de $U(f, t)$ ; b) Variação da frequência (---) e densidade de corrente (–) em função do tempo. ....	218
Fig. 5. 16 – Massa depositada, $\Delta m$ , em função de a) carga, Q, que passa e c) do tempo decorrido, relativa ao estudo cronoamperométrico considerando o intervalo de $0 < t < 275 \text{ s}$ , para a mistura 1. b) Relação entre a carga e o tempo.....	219
Fig. 5. 17 – Espectros de impedância acústica $U - f$ do cristal seco antes e após a deposição. ....	220
Fig. 5. 18 – Valores de factor Q em função do tempo decorrido. (o) valores de factor Q obtidos directamente da medição; (–) valores de factor Q calculados através do melhor ajuste numérico.....	220
Fig. 5. 19 - Fotografia obtida através da câmara de vídeo do AFM e imagem de AFM e perfis de alturas, respectivamente correspondentes a a) parte do depósito mais rugosa; b) parte do depósito mais uniforme. Imagens obtidas após cronoamperometria. ....	221
Fig. 5. 20 – Imagens SEM de um cristal de quartzo revestido a ouro após a realização do estudo cronoamperométrico com a mistura 1 a -1,40 V durante 10 minutos ( $T = 60^\circ\text{C}$ ). Ampliações: a) <b>20 000</b> $\times$ ; b) <b>50 000</b> $\times$ e respectiva microanálise das zonas assinaladas c) Z1 e d) Z2. ....	221

Fig. 5. 21 – Dados de impedância acústica (EQCM) obtidos simultaneamente com voltamogramas cíclicos num cristal de platina a uma velocidade de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $60^\circ\text{C}$ . Conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos durante 7 ciclos voltamétricos a) vista tridimensional e vista de topo (inserida); b) a d) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do potencial aplicado varrimentos: b) 1, 2 e 3; c) 3, 4 e 5; d) 5, 6 e 7. e) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo; f) variação de frequência (---) e potencial aplicado (–) em função do tempo. .... 222

Fig. 5. 22 – Imagens de AFM da superfície obtida: a) de platina antes da deposição de crómio e b) a d) após os 7 ciclos voltamétricos num cristal de quartzo revestido a platina, e seus perfis de altura, para a mistura 1 a  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $60^\circ\text{C}$ . a)  $50,0 \times 50,0 \mu\text{m}$ ; c)  $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}$ ; e)  $7,0 \times 7,0 \mu\text{m}$ . .... 223

Fig. 5. 23 – a) a d) Imagens SEM de um cristal de quartzo revestido com platina após a realização de sete ciclos voltamétricos ( $20 \text{ mV.s}^{-1}$ ) com a mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) a  $60^\circ\text{C}$ . Ampliações: a) **5 000**  $\times$ ; b) **10 000**  $\times$ ; c) **50 000**  $\times$ ; d) **30 000**  $\times$ . e) a h) microanálises das zonas assinaladas..... 224

Fig. 5. 24 – Resultado de impedância acústica (EQCM) para estudo cronoamperométrico em cristal de quartzo revestido com platina para mistura 1. Potencial aplicado  $-1,84 \text{ V}$  durante 10 minutos. a) Conjunto de 30 curvas de admitância obtidas durante o salto de potencial –representação tridimensional e vista de cima (inserida); b) variação da frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo decorrido. .... 225

Fig. 5. 25 – a) a d) Imagens SEM de um cristal de quartzo revestido a platina após a realização do estudo cronoamperométrico com a mistura 1 a  $-1,84 \text{ V}$  durante 10 minutos ( $T = 60^\circ\text{C}$ ). Ampliações: a) **500**  $\times$ ; b) **2 000**  $\times$ ; c) **5 000**  $\times$ ; d) **10 000**  $\times$ . e) a i) Microanálise das zonas assinaladas: e) Z1; f) Z2; g) Z3; h) Z4; i) Z5. .... 226

Fig. 5. 26 – Resultado de impedância acústica (EQCM) para estudo cronoamperométrico em cristal de quartzo revestido com ouro e depositado posteriormente com platina para a mistura 1. Potencial aplicado  $-1,40 \text{ V}$  durante 10 minutos. a) Conjunto de 30 curvas de admitância obtidas durante o salto de potencial – representação tridimensional e vista de cima (inserida); b) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo decorrido. .... 227

Fig. 5. 27 – Fluxo de massa em função do a) tempo decorrido e da b) carga e c) , relativa ao estudo cronoamperométrico considerando o intervalo dentre 0 a 300 ss, para a mistura 1. .... 228

Fig. 5. 28 - Fluxo de massa em função do a) tempo decorrido e da b) carga , relativa ao estudo cronoamperométrico considerando o intervalo entre 300 a 600 s, para a mistura 1; c) relação entre a carga e o tempo decorrido..... 229

Fig. 5. 29 – Espectros de impedância acústica  $U - f$  do cristal seco antes da modificação com platina, após modificação com platina e após deposição do crómio. .... 230

Fig. 5. 30 – Imagens de AFM da superfície do cristal de quartzo revestido com ouro e depositado com platina a) antes da modificação com crómio (magnitude:  $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$ ) e respectivo perfil de altura; b) a d) após experiência cronoamperométrica com a mistura 1 a  $60^\circ\text{C}$  e seus perfis de altura, magnitudes: b)  $20 \times 20 \mu\text{m}$ ; c)  $10 \times 10 \mu\text{m}$ ; d)  $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$ ..... 231

Fig. 5. 31 – a) g) Imagens SEM de um cristal de quartzo revestido a: a) ouro (ampliação 50 000 ×); b) ouro com filme de platina (ampliação 50 000 ×); c) e d) ouro com filme de platina após a realização do estudo cronoamperométrico com a mistura 1 a -1,40 V durante 10 minutos ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (ampliações: c) 50 000 × e d) 10 000 ×); e) a g) Microanálise das zonas assinaladas: h) Cristal revestido a ouro; i) cristal revestido a ouro com filme de platina; j) cristal revestido a ouro com filme de platina após salto de potencial com mistura 1. .... 232

Fig. 5. 32 – Resultados da impedância acústica (EQCM) obtidos simultaneamente com voltamogramas cíclicos num cristal de ouro com amistura 2, a uma velocidade de  $10\text{ mV.s}^{-1}$ ,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidas durante 9 ciclos voltamétricos a) vista tridimensional e vista de topo (inserida); b) até d) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do potencial aplicado, ciclos: b) 1, 2, 3 e 4; c) 4, 5, 6 e 7; d) 7, 8 e 9. e) Variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo; f) Variação de frequência (---) e potencial aplicado em função do tempo..... 233

Fig. 5. 33 – a) a d) Imagens SEM de um cristal de quartzo revestido com ouro após a realização de nove ciclos voltamétricos ( $10\text{ mV.s}^{-1}$ ) com a mistura 2 (2,5:1 ChCl:Cr) a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ampliações: a) 5 000 ×; b) 30 000 ×; c) 30 000 ×; d) 50 000 ×. e) e f) microanálises das zonas assinaladas..... 234

Fig. 5. 34 – Dados da impedância acústica (EQCM) obtidos simultaneamente com voltamogramas cíclicos num cristal de ouro à velocidade de  $10\text{ mV.s}^{-1}$ ,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos durante três ciclos voltamétricos: a) vista tridimensional (inserida vista tridimensional vista de cima); b) Variação da frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do potencial aplicado; c) Variação da frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo; d) Variação de frequência (---) e do potencial aplicado (–) em função do tempo decorrido. .... 235

Fig. 5. 35 – Resultados do factor Q obtidos em função  $\Delta f_0$ . (o) valores de factor Q obtidos directamente da medição; (–) valores de factor Q calculados através do melhor ajuste numérico..... 237

Fig. 5. 36 – Variação de massa durante o 3º varrimento da voltametria cíclica no sentido directo (sentido negativo do potencial) em função do potencial (o) e do tempo (–)..... 237

Fig. 5. 37 – Variação de massa ( $\Delta m$ ) em função de: a)  $t_{1/2}$ ; b) carga (Q) para o intervalo de potencial  $[-0,20; -0,41]\text{ V}$  do terceiro varrimento (Direcção do varrimento de potencial no sentido dos valores negativos). .... 238

Fig. 5. 38 – a) Imagem SEM de um cristal de platina após a realização de 3 ciclos voltamétricos (ampliação: 100 000 ×) e respectiva microanálise das zonas assinaladas b) Z1; c) Z2. .... 238

Fig. 5. 39 – Resultado de impedância acústica (EQCM) para estudo cronoamperométrico em cristal de platina para a mistura 2 ( $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Potencial aplicado -1,84 V durante 10 minutos. a) Conjunto de 30 curvas de admitância obtidas durante o salto de potencial – representação tridimensional e vista de cima (inserida); b) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo decorrido..... 239

Fig. 5. 40 – a) e b) Imagens SEM do cristal de platina após a experiência cronoamperométrica com amistura 2. Ampliações: a) 600 ×; b) 20 000 ×; c) e d) Microanálise das zonas assinaladas: c) Z1; d) Z2. 240

Fig. 5. 41 – Resultado de impedância acústica (EQCM) para estudo cronoamperométrico em cristal de de ouro depositado posteriormente com platina para a mistura 2 (40 °C). Potencial aplicado -1,84 V durante 10 minutos. a) Conjunto de 30 curvas de admitância obtidas durante o salto de potencial – representação tridimensional e vista de cima (inserida); b) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo decorrido. .... 241

Fig. 5. 42 – a) a d) Imagens SEM de um cristal de ouro depositado com platina após a realização do estudo cronoamperométrico com a mistura 2 a -1,40 V durante 10 minutos ( $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). SE – imagem de electrões secundários; BSED – imagem de electrões rectro-difundidos, Ampliações: a); b) e d) 5 000  $\times$ ; c) 25 000  $\times$ ); e) a f) Microanálise das zonas e) Z1 e f) Z2. .... 242

Fig. 5. 43– a) Variação da frequência de ressonância e intensidade de corrente em função do potencial aplicado para a electrodeposição de Pt em ouro; b) variação da frequência de ressonância e intensidade de corrente em função do potencial aplicado para os dois primeiros ciclos; c) variação da frequência de ressonância em função do tempo; d) imagem DHM da superfície após deposição da platina. Condições: electrólito composto por  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2 M) e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1 M ), velocidade de varrimento  $10\text{ mV.s}^{-1}$ , temperatura ambiente. .... 250

Fig. 5. 44 – a) Variação da frequência de ressonância e intensidade de corrente em função do potencial aplicado para a electrodeposição de Pt em ouro; b) variação da frequência de ressonância e intensidade de corrente em função do potencial aplicado para os dois primeiros ciclos; c) variação da frequência de ressonância em função do tempo; d) imagem DHM da superfície após deposição da platina; e) vista tridimensional do conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos durante os 50 ciclos voltamétricos; f) vista de cima do conjunto das 30 curvas mencionadas em e). Condições: electrólito composto por  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2 M) e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1 M ), velocidade de varrimento  $10\text{ mV.s}^{-1}$ , temperatura ambiente. .... 251

Fig. 5. 45 – Imagens de AFM da superfície do cristal de quartzo revestido com ouro e seus perfis de altura, magnitudes: a)  $20 \times 20\text{ }\mu\text{m}$  b)  $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}$ . .... 252

Fig. 5. 46 – Imagens de AFM da superfície do cristal de quartzo revestido com ouro e depositado com platina e seus perfis de altura, magnitudes: a)  $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}$  b)  $5,0 \times 5,0\text{ }\mu\text{m}$ . .... 253

Fig. 5. 47 – a) Imagem de AFM ( $20 \times 20\text{ }\mu\text{m}$ ) obtida após deposição de platina em ouro e depois de retirado o verniz e respectivo perfil de alturas e fotografia tirada com a câmara de filmar do AFM. .... 253

## Índice de Tabelas

Tabela 1. 1 – Temperaturas de fusão para DES com razão molar 1:2 (sal de amónio quaternário:halogeneto metálico).....	7
Tabela 1. 2 – Temperaturas de fusão de misturas contendo cloreto de colina e $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em função da composição da mistura <sup>[35]</sup> .....	7
Tabela 1. 3 – Propriedades físicas de alguns solventes <sup>[1, 86]</sup> .....	12
Tabela 1. 4– Propriedades de alguns ILs.....	13
Tabela 1. 5 – Variações de entalpia experimentais para $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ <sup>[97]</sup> .....	14
Tabela 1. 6 – Propriedades físicas de vários líquidos iónicos <sup>[1]</sup> .....	18
Tabela 1. 7 – Perigos do crómio no estado de oxidação VI.....	21
Tabela 1. 8 – Resumo de causas possíveis para a obtenção de taxas de deposição de crómio baixas a partir de soluções aquosas de Cr(III). ....	34
Tabela 1. 9 – Comparação entre os valores de $\Delta E$ teóricos e os obtidos experimentalmente <sup>[185]</sup> .....	41
 Tabela 3. 1 – Razões molares e temperaturas utilizadas na preparação do DES. ....	103
 Tabela 4. 1 – Valores de <b>Epc</b> – <b>Ecp2</b> referentes aos voltamogramas apresentados na Fig. 4. 9(b) e Fig. 4. 10(b). ....	125
Tabela 4. 2 – Sistematização das equações utilizadas nos ajustes não lineares. ....	130
Tabela 4. 3 – Parâmetros dos ajustes realizados ao perfil j-t da Fig. 4. 15(b) para o salto de potencial -2,60 V obtido com macroelétrodo de GC. ....	131
Tabela 4. 4 – Parâmetros dos ajustes realizados ao perfil i-t da Fig. 4. 15(b) para o salto de potencial -2,40 V obtido com macroelétrodo de GC. ....	134
Tabela 4. 5 – Parâmetros dos ajustes realizados com a equação $j = j_{dl} + j_r + j_2Di - li + j_3Dp - li$ realizados ao perfil i-t da Fig. 4. 15(b) para o salto de potencial -2,40 V obtido com macroelétrodo de GC. ....	134
Tabela 4. 6 – Parâmetros dos ajustes realizados com a equação $j_{dl} + j_r + j_2Di - li$ (intervalo de potenciais de -1,50 V a -2,20) ou com a equação $j_{dl} + j_r + j_2Di - li + j_3Dp - li$ (potenciais -2,40 V e -2,60 V) nos perfis j-t da Fig. 4. 15(b) usando macroelétrodo de GC.....	138
Tabela 4. 7 – Parâmetros dos ajustes realizados com a equação $j_{dl} + j_r + j_2Di - li$ (intervalo de potenciais de -1,60 V a -2,00) ou com a equação $j_{dl} + j_r + j_2Di - li + j_3Dp - li$ (intervalo de potenciais de -2,20 V a -2,80) nos perfis j-t da Fig. 4. 14(a) usando macroelétrodo de GC.....	141
Tabela 4. 8– Parâmetros dos ajustes realizados ao perfil j-t da Fig. 4. 14(b) para o salto de potencial -1,60 V obtido com microelétrodo de GC. ....	143

Tabela 4. 9 – Parâmetros dos ajustes realizados para os perfis i-t da Fig. 4. 14(b) com as equações: $j = j_{dl} + j_r + j_{2Di} - li$ e $j = j_{dl} + j_r + j_{2Dp} - li$ para os saltos de potencial indicados obtidos com microeléctrodo de GC.....	144
Tabela 4. 10 – Valores de <b>E<sub>pc</sub></b> – <b>E<sub>pa</sub></b> referentes aos voltamogramas apresentados na Fig. 4. 42(a,b).....	159
Tabela 4. 11 – Valores de <b>E<sub>pc</sub></b> – <b>E<sub>pc2</sub></b> referentes aos voltamogramas apresentados na Fig. 4. 42(a,b).....	160
Tabela 4. 12 – Parâmetros dos ajustes realizados ao perfil j-t da Fig. 4. 50 para o salto de potencial - 1,60 V obtido com microeléctrodo de GC. ....	171
Tabela 4. 13 – Parâmetros dos ajustes realizados ao perfil j-t da Fig. 4. 48 para o potencial -1,40 V obtido com microeléctrodo de GC.....	172
Tabela 4. 14 – Parâmetros dos ajustes com a equação $j_{dl} + j_r + j_{3Dp} - li$ realizados aos perfis j-t da Fig. 4. 50 obtidos com microeléctrodo de GC para os potenciais e tempos de duração indicados. ....	174
Tabela 4. 15 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste não linear às representações da contribuição $j_{3D_{p-li}}$ apresentadas na Fig. 4. 62, usando a equação 2.39. ....	176
Tabela 4. 16 – Parâmetros dos ajustes com a equação $j_{dl} + j_r + j_{2Dp} - li$ realizados aos perfis j-t da Fig. 4. 48 obtidos com microeléctrodo de GC para os potenciais e tempos de duração indicados. ....	178
Tabela 4. 17 – Altura do depósito obtido calculada através da equação 2.37. ....	180
Tabela 4. 18 – Parâmetros cinéticos para o processo de nucleação 2Dp-li referentes à Fig. 4. 66 calculados através da equação 2.35. ....	180
Tabela 4. 19 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste não linear às representações da contribuição $j_{2D_{p-li}}$ apresentadas na Fig. 4. 66(c), usando a equação 2.34. ....	181
Tabela 4. 20 – Parâmetros dos ajustes com a equação $j_{dl} + j_r + j_{3Dp} - li$ realizados aos perfis j-t da Fig. 4. 47(b) obtidos com macroeléctrodo de GC para os potenciais e tempos de duração indicados...	181
Tabela 4. 21 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste não linear às representações da contribuição $j_{3D_{p-li}}$ apresentadas na Fig. 4. 69(c), usando a equação 2.39. ....	183
Tabela 4. 22 – Parâmetros dos ajustes com as equações: $j_{dl} + j_r + j_{3Dp} - li$ ou $j_{dl} + j_r + j_{2Dp} - li$ (conforme indicado) realizados aos perfis j-t da Fig. 4. 45 obtidos com macroeléctrodo de GC para os potenciais e tempos de duração indicados.....	184
Tabela 4. 23 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste não linear às representações da contribuição $j_{3D_{p-li}}$ apresentadas na Fig. 4. 71(b), usando a equação 2.39. ....	185
Tabela 4. 24 – Potenciais de meia-onda obtidos para condutividades indicadas a partir da Fig. 4. 78(b) (microeléctrodo de GC).....	193
Tabela 4. 25 – Proporções relativas de $H_2O/Cr^{3+}$ , $H_2O/Cl^-$ e $Cl^-/Cr^{3+}$ nas misturas estudadas.....	195
Tabela 4. 26 – Valores de condutividade e compensação óhmica utilizada em cada mistura. ....	197
Tabela 5. 1 – Valor teórico de <b>dΔmdQ</b> , considerando vários valores de <b>n</b> . ....	217





## Símbolos e Abreviaturas

$A$  – área ou constante de velocidade de nucleação ( $s^{-1}$ ), conforme especificado

$[BMIM]^+$  – 1-butil-3-metilimidazólio

$\bar{c}$  – velocidade média da molécula

$c_{\infty}$  – concentração da espécie electroactiva no seio da solução

$CH_3COOC_2H_4N^+(CH_3)_3$  – Catião acetilcolina

CF – filme catódico

ChCl – cloreto de colina

DES – líquido(s) iónicos de baixo eutético (Deep Eutectic Solvents)

$D_i$  – coeficiente de difusão

$[EMIM]^+$  – catião 1-etil-3-metilimidazólio

$E_{\delta}$  – energia de activação do fluxo viscoso

$e$  – número de Neper (ou exponencial – 2,718) ou carga electrónica (conforme especificado)

$E_{\Lambda}$  – energia de activação para a condutividade

$E^0$  – potencial de redução padrão a 25 °C

$E_F$  – nível de Fermi

$E^{0'}$  – potencial formal do sistema

$E_P^A$  – potencial de pico anódico

$E_P^C$  – potencial de pico catódico

$E_{P/2}$  – potencial de meio pico

$E_{1/2}$  – potencial de meia-onda

$E_P$  – potencial de pico

$E_{apl}$  – potencial aplicado

$E_{eq}$  – potencial de equilíbrio

$F$  – constante de Faraday ( $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ )

$h$  – altura de uma monocamada

$[HMIM]^+$  – catião 1-Heptil-3-metilimidazólio

HTILs – líquidos iónicos a temperaturas elevadas (High Temperature Ionic Liquids)

$i$  – intensidade de corrente

$i_m$  – intensidade de corrente correspondente ao pico máximo nas representações  $i = f(t)$

ICDA (International Chromium Development Association) – Associação Internacional de desenvolvimento do crómio

IL(s) – Líquido(s) iónico(s)

$i_{dl}$  ou  $j_{dl}$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente à dupla camada

$i_{2D_i-li}$  ou  $j_{2D_i-li}$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente a uma nucleação instantânea com crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina e tendo em conta a sobreposição dos núcleos

$i_{2D_p-li}$  ou  $j_{2D_p-li}$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente a uma nucleação progressiva com crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina e tendo em conta a sobreposição dos núcleos

$i_{3D_i-li}$  ou  $j_{3D_i-li}$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente a uma nucleação instantânea com crescimento 3D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina e tendo em conta a sobreposição dos núcleos

$i_{3D_p-li}$  ou  $j_{3D_p-li}$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente a uma nucleação progressiva com crescimento 3D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina e tendo em conta a sobreposição dos núcleos

$i_{2D_i-dc}$  ou  $j_{2D_i-dc}$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente a uma nucleação instantânea com crescimento 2D controlado por difusão e tendo em conta a sobreposição dos núcleos

$i_{3D_i-dc}$  ou  $j_{3D_i-dc}$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente a uma nucleação instantânea com crescimento 3D controlado por difusão e tendo em conta a sobreposição dos núcleos

$i_{3D_p-dc}$  ou  $j_{3D_p-dc}$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente a uma nucleação progressiva com crescimento 3D controlado por difusão e tendo em conta a sobreposição dos núcleos

$i_{3D-dc}$  ou  $j_{3D-dc}$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente a uma nucleação progressiva ou instantânea com crescimento 3D controlado por difusão e tendo em conta a sobreposição dos núcleos

$i_{PR}$  ou  $j_{PR}$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente à redução simultânea de protões e iões metálicos nos casos em que o crescimento dos núcleos 3D é controlado por difusão

$i_R$  ou  $j_R$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente a um processo de adsorção da espécie reduzida na superfície do eléctrodo

$i_N$  ou  $j_N$  – intensidade ( $i$ ) ou densidade ( $j$ ) de corrente correspondente a um processo de nucleação progressiva estacionária e do crescimento independente de núcleos hemisféricos, em condições de limitação combinada de transferência de carga e difusão

$J$  – fluxo

$J$  – densidade de corrente

$k_B$  – constante de Boltzmann

$k$  – constante de velocidade de crescimento dos núcleos ( $\text{mol.cm}^{-2}$ )

$k_g$  – constante de velocidade de crescimento dos núcleos lateralmente

$k'_g$  – constante de velocidade de crescimento dos núcleos verticalmente

$k_m$  – constante que depende do material a depositar  $\left(k_m = \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2}\right)$

$k'_m$  – nova constante que depende do material a depositar  $\left(k'_m = \frac{4}{3}k_m\right)$

$k_{PR}$  – constante de velocidade da reacção de redução do protão

$k_a$  – constante de velocidade cinética do processo anódico

$k_c$  – constante de velocidade cinética do processo catódicos

$k_0$  – constante de velocidade padrão

$M$  – massa molecular

$M_w$  – massa molecular do liquido

$n$  – número de electrões transferidos

$N$  – número/densidade ( $\text{cm}^{-2}$ ) de núcleos formados

$N_0$  – número/densidade ( $\text{cm}^{-2}$ ) de sítios activos na superfície

OHC – oxo-hidroxo complexos

[OMIM]<sup>+</sup> – catião 1-octil-3-metilimidazólio

$Ox$  – espécie oxidada

$P$  – probabilidade

$q_{mon}$  – densidade de carga associada à formação da monocamada

$r$  – raio de um buraco (“hole”)

$r_i$  – raio da espécie  $i$

$R$  – constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$R_{ms}$  – raio da molécula de solvente

$Red$  – espécie reduzida

ROHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances) – Restrição à utilização de certas substâncias perigosas.

RTILs – líquidos iónicos à temperatura ambiente

$S$  – valor controlado pelo potencial ou área fraccionada do metal depositado, conforme especificado

SCE – eléctrodo de calomelanos

SHE – eléctrodo de hidrogénio padrão

$T$  – Temperatura

$T_0$  – temperatura de transição vítrea

$T_f$  – temperatura de congelação

$T_m$  – temperatura de fusão

$T_d$  – temperatura de decomposição

$t$  – tempo

$t_m$  – tempo correspondente ao pico máximo nas representações  $i = f(t)$

$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  ou  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  – bis(trifluorometilsulfonil)amida

VOCs – solventes orgânicos volácteis

WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) – Resíduos de Equipamentos eléctricos e Electrónico

$z_i$  – carga da espécie  $i$

$\delta$  – viscosidade

$\delta_0, A_\delta, k_\delta, \lambda_0, \eta_0, A_\eta, k_\eta$  – constantes

$\sigma$  – diâmetro de colisão da molécula

$\gamma$  – tensão superficial

$\lambda$  – condutividade do meio

$\lambda_i$  – condutividade iónica

$\Lambda$  – condutividade molar

$\rho$  – densidade

$\nu$  - velocidade

$\eta$  - viscosidade ou sobrepotencial (conforme especificado)

$\eta_{ct}$  – sobrepotencial de transferência de carga

$\eta_d$  – sobrepotencial de difusão

$\eta_r$  – sobrepotencial de reacção

$\eta_c$  – sobrepotencial de cristalização

$\alpha_a$  e  $\alpha_c$  – coeficientes de transferência anódicos e catódicos, respectivamente

$\Delta_l^g H_m^0(T)$  – Entalpias de vaporização molares padrão



## Capítulo 1 – Meios electrolíticos para electrodeposição

### 1.1 Introdução

A indústria de electrodeposição remonta há bem mais de 100 anos e baseia-se quase exclusivamente no uso de soluções aquosas devido à elevada solubilidade dos sais metálicos, resultando em soluções com elevada condutividade<sup>[1, 2]</sup>. Contudo, as soluções aquosas convencionais nem sempre podem ser utilizadas como electrólitos em particular para a deposição de metais cuja redução ocorra a potenciais muito negativos, como é o caso do crómio e do zinco, devido a eficiências de corrente baixas e pela libertação do hidrogénio na superfície do substrato<sup>[1-4]</sup>. Para além destas desvantagens as soluções aquosas também possuem baixa estabilidade térmica, sofrendo evaporação<sup>[4]</sup>. O recurso ao uso de sais fundidos para ultrapassar algumas destas dificuldades deparam-se com outras, em particular a viscosidade e o facto de se trabalhar a temperaturas elevadas com consequente custo energético e de materiais elevado. Estas são as principais razões pelas quais se têm vindo a procurar novas soluções não-aquosas, particularmente os solventes iónicos, para a electrodeposição de metais, sendo que a importância destes electrólitos tem aumentado em aplicações tecnológicas, como é o caso das baterias, síntese de compostos, extracção de metais<sup>[2]</sup>.

Uma solução clássica de um electrólito é obtida por dissolução de um sal num *solvente molecular*. Uma solução deste tipo consiste em iões *solvatados* e moléculas de solvente. Os solventes iónicos por seu lado são constituídos apenas por iões. De uma forma simplificada, os solventes iónicos podem ser divididos em:

- Sais fundidos ( $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- Líquidos iónicos ( $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Os líquidos iónicos podem ser divididos em dois grandes grupos: os baseados em aniões discretos, como  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  e  $[(\text{CN})_2\text{N}]^-$  os quais designaremos por RTILs, e os formados a partir de complexos aniónicos, como os cloroaluminados  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ , sendo a sua designação mais comum de líquidos iónicos de baixo eutético (Deep eutectic Solvents – DES)<sup>[1, 4, 5]</sup>. Cada um destes sistemas de aniões pode ser posteriormente subdividido dependendo do catião a que está ligado, por exemplo: imidazólio, piridínio ou amónio quaternário<sup>[5]</sup>.

Quer os RTILs como os DES são constituídos normalmente por um catião ou anião orgânico, embora nos RTILs as ligações entre o catião e o anião sejam electrostáticas em oposição às ligações que se estabelecem nos DES cujas ligações estabelecidas podem ser por pontes de hidrogénio ou ligações através dos halogenetos presentes no sal que o constitui<sup>[5, 6]</sup>.

### 1.1.2 Sais Fundidos

Um sal pode ser fundido (liquefeito) quando se fornece energia ao sistema. No estado fundido, o sistema contém iões em diversos graus de associação não contendo quaisquer moléculas de solvente<sup>[3, 4]</sup>. Os sais fundidos são muitas vezes designados como líquidos iónicos a temperaturas elevadas (high temperature ionic liquids - HTILs) e têm sido utilizados para substituir não só as soluções aquosas, como também os solventes orgânicos voláteis (VOCs) muitas vezes inflamáveis e tóxicos. A reduzida volatilidade dos RTILs confere-lhes a reputação de “verdes”, razão pela qual são considerados bons substitutos dos solventes orgânicos<sup>[2-4, 7-10]</sup>.

Tal como as soluções de electrólitos, os sais fundidos podem ser utilizados como solventes sendo condutores, mas possuem características que os distinguem dos solventes moleculares, como a elevada temperatura de utilização, a elevada estabilidade térmica numa grande gama de temperaturas e a sua elevada corrosão<sup>[4]</sup>.

O intervalo típico de temperaturas utilizado em HTILs é entre os 450 °C e os 1025 °C. Os sistemas mais utilizados de sais fundidos são as misturas LiCl-KCl, NaCl-KCl, Flinak (%mol: 46,5 LiF – 11,5 NaF – 42,0 KF), LiF-CaF<sub>2</sub>, entre outros<sup>[4, 11, 12]</sup>. Como se verifica pelas misturas referidas atrás, os sais fundidos são geralmente misturas de sais de metais alcalinos<sup>[13, 14]</sup>.

Os sais fundidos a elevadas temperaturas têm sido extensivamente utilizados para a electrodeposição de metais como Li, Na, Ti<sup>[15]</sup>, Cr<sup>[16-20]</sup> e Al<sup>[1, 21]</sup>. Estes solventes podem também ser utilizados em baterias e na extracção de metais<sup>[3, 22-25]</sup>.



### 1.1.3 Líquidos iónicos

A história dos RTILs começa em 1914 aquando da publicação do primeiro trabalho descrevendo a utilização de sais fundidos à temperatura ambiente, por Walden<sup>[4, 8, 13, 14, 26]</sup>. Este trabalho consistiu no estudo das propriedades físicas do nitrato de etilamónio, que possui um ponto de fusão de 13 - 14 °C. Contudo na altura que foi publicado pouca atenção foi dada a este estudo<sup>[13]</sup>.

Inicialmente o principal objectivo para o desenvolvimento de solventes iónicos foi a necessidade de se obter elevadas concentrações de alumínio num meio que fosse por um lado aprótico e por outro condutor para a deposição deste metal<sup>[1, 6]</sup>. Nos anos 70 e 80 Osteryong et al. e Hussey et al. estudaram ILs à temperatura ambiente baseados em misturas de cloretos orgânicos com cloreto de alumínio, como é o caso da mistura cloreto de etilpiridínio/ $\text{AlCl}_3$ <sup>[27-30]</sup>. Os ILs baseados em  $\text{AlCl}_3$  podem ser considerados os de 1ª geração. Estes líquidos têm natureza higroscópica, tendo de ser preparados e manuseados sob atmosfera inerte o que condicionou os progressos na sua utilização<sup>[4]</sup>. A síntese de líquidos iónicos estáveis ao ar, que são considerados os de segunda geração iniciou-se em 1992. Wilkes e Zaworotko sintetizaram um IL estável baseado no tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio ( $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ )<sup>[31]</sup>. Em 1995 o catião 1-butil-3-metilimidazólio ( $[\text{BMIM}]^+$ ) foi utilizado para sintetizar o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ( $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ) e o tetrafluorborato do mesmo catião ( $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ), obtendo-se líquidos menos hidrofílicos que os sais contendo  $[\text{EMIM}]^{+}$ <sup>[10, 13, 26, 32]</sup>. Geralmente estes líquidos não são sensíveis à água, mas a sua exposição prolongada ao ar por vezes causa mudanças nas suas propriedades físico-químicas. Nos últimos anos desenvolveram-se ILs baseados em anões mais hidrofóbicos, especialmente aqueles contendo bis(trifluorometilsulfonyl)imida ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ )<sup>[4]</sup>.

Mais tarde (2001) surgiu ainda uma outra classe de ILs que é muito semelhante aos RTILs em termos das suas propriedades físico-químicas, mas que são mais baratos e mais fáceis de preparar. Estes ILs designam-se por líquidos iónicos de baixo eutético (Deep Eutectic Solvents – DES)<sup>[2, 26]</sup>. Uma mistura eutética é uma mistura que se funde ou solidifica a uma temperatura constante inferior ao ponto de fusão de cada um dos componentes<sup>[33]</sup>. Quando na mistura eutética estão envolvidos sais, os líquidos assim obtidos denominam-se por líquidos iónicos de baixo eutético (DES), que são um tipo de solventes iónicos cujas propriedades são idênticas às de outros RTILs, mas com a

vantagem de serem mais fáceis de preparar e mais baratos<sup>[5]</sup>. Em 2001 Abbot et al. reportaram a síntese e caracterização de uma nova mistura de ILs constituído por um sal quaternário de amónio, o cloreto de colina e um cloreto de um metal,  $MCl_2$ , sendo M os catiões Zn e Sn<sup>[26, 34]</sup>. Em 2003 os mesmos autores revelaram a formação de um outro DES que resulta da mistura eutética do cloreto de colina com a ureia e no ano seguinte reportaram a formação de uma mistura eutética entre o cloreto de colina e o cloreto de crómio(III) hexahidratado<sup>[26, 35, 36]</sup>. Com este último líquido foi possível obter depósitos de crómio livre de fendas e, após a adição de LiCl os depósitos tornaram-se em filmes cristalinos de crómio preto<sup>[26]</sup>.

#### 1.1.4 Líquidos Iónicos a Baixas Temperaturas (RTILs)

Sais contendo pontos de fusão baixos são líquidos à temperatura ambiente e formam uma classe de líquidos iónicos designados por líquidos iónicos à temperatura ambiente (Room Temperature Ionic Liquids - RTILs)<sup>[13]</sup>. Informação acerca dos RTILs pode ser encontrada na literatura ou recorrendo a motores de busca utilizando palavras chave como sais fundidos à temperatura ambiente (room-temperature molten salts ou ambient-temperature molten salts), sais fundidos a baixas temperaturas, sal orgânico líquido ou líquido iónico. Para esta classe de líquidos os pontos de fusão são inferiores a 100 °C e são comumente designados por líquidos iónicos<sup>[1, 8, 26, 37, 38]</sup>.

Os RTILs são normalmente sais quaternários de amónio, como o tetraalquilamónio  $[R_4N]^+$ , ou baseados em aminas cíclicas, aromáticas (piridínio, imidazólio) e saturadas (piperidínio, pirrolidínio). Os RTILs baseados em catiões sulfónio  $[R_3S]^+$  e fosfónio  $[R_3P]^+$  também estão bem estabelecidos<sup>[4, 38]</sup>.

Hoje em dia o estudo de aplicações dos ILs vai bastante mais além da simples substituição dos VOCs, os ILs são aplicados em<sup>[4, 10]</sup>:

- Electroquímica<sup>[1, 2, 9, 13, 39-48]</sup>:
  - Electrólitos para: condensadores; em electrólise e recuperação do alumínio (processo de electrodeposição); electrodeposição de metais e semicondutores, como o zinco e suas ligas, Ag, ligas de Pd-Au, InSb, Ge, Ti, Cr, Al, Co, Ni, Cu, Cd, Cu; electrodeposição de polímeros<sup>[1, 2, 9, 39, 42, 49-54]</sup>;
  - Em células termovoltáicas<sup>[55]</sup>;
  - Em Baterias de lítio<sup>[39]</sup>;

- Em células de combustível termicamente regenerativas;
- Produção de pó e materiais:
  - Para produzir finas partículas esféricas de prata, níquel, ferro e carbono;
- Aplicações nucleares:
  - Como combustível do reactor nuclear no caso do sal fundido de tório;
- Química analítica<sup>[13, 22, 56]</sup>:
  - Meio de detecção de gases e desenvolvimento de sensores estáveis e robustos; sensores de vapores orgânicos;
  - Solventes para extracção de metais<sup>[2, 57, 58]</sup>;
  - Matriz para espectroscopia de massa UV-MALDI;
- Nanotecnologia:
  - Electrólitos para produção de material à nonoescala como Al, Al-Mn, Fe, Pd, Au<sup>[59]</sup>;
- Outros<sup>[8, 13, 60]</sup>:
  - Estudos mono- e bifásicos (sínteses orgânicas)<sup>[2]</sup>;
  - Como catalisadores<sup>[1, 55, 61, 62]</sup>;
  - Ciências da vida (como agentes estabilizadores de proteínas, como solventes na biocatálise enzimática, como ingredientes farmacêuticos, etc)<sup>[63]</sup>;

### 1.1.5 Líquidos Iónicos de Baixo Eutético (DES)

Os DES formam-se por interacção entre um ácido de Lewis ou de Brønsted, Y, e uma base de Lewis, X<sup>-</sup> (normalmente um anião halogeneto, por exemplo Cl<sup>-</sup>). Dependendo do tipo de ácido de Lewis ou Brønsted, os DES podem ser classificados em<sup>[1, 5, 6, 64, 65]</sup>.

Eutético Tipo I: Y = MCl<sub>x</sub>, M = Zn<sup>[34, 43, 66, 67]</sup>, Sn<sup>[34]</sup>, Fe<sup>[68]</sup>, Al<sup>[66]</sup>, Ga<sup>[69]</sup>

Eutético Tipo II: Y = MCl<sub>x</sub>.yH<sub>2</sub>O, M = Cr<sup>[35]</sup>, Co, Cu, Ni, Fe

Eutético Tipo III: Y = RZ, Z = CONH<sub>2</sub><sup>[36, 70]</sup>, COOH<sup>[71]</sup>, OH

Eutético Tipo IV: Y = RZ, Z = CONH<sub>2</sub>

Os catiões ligados à base de Lewis são orgânicos para os Tipos I, II e III e poderão consistir em imidazólio, piridínio ou amónio quaternário<sup>[5, 34, 43, 65-67, 72, 73]</sup>. No caso dos DES do Tipo IV estes catiões são os próprios metais. Os DES compostos por sais de amónio quaternários podem ser representados em termos da fórmula geral R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>.zY, onde R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup><sup>[65]</sup> é um catião quaternário (normalmente o catião colina (ChCl, HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) e z refere-se ao número de moléculas de Y que complexam com X<sup>-</sup><sup>[1, 34]</sup>.

A síntese destes DES envolve a mistura do halogeneto de amónio quaternário com o ácido de Lewis ou de Brønsted, geralmente com aquecimento moderado<sup>[1]</sup>. As proporções relativas das espécies aniónicas dependem da composição do líquido iónico. A possibilidade de variar a composição do ácido de Lewis ou de Brønsted e/ou o catião ligado à base de Lewis, aliada ao facto de as razões molares dos constituintes do DES poderem variar, acrescenta múltiplas aplicações para estes líquidos, fazendo variar propriedades como o ponto de fusão, a viscosidade e a condutividade<sup>[1, 34, 35]</sup>. Na Tabela 1.1 são apresentadas temperaturas de fusão de alguns DES, considerando diferentes catiões quaternários de amónio e diferentes sais metálicos, com razão molar de 1:2 (sal de amónio quaternário:halogeneto metálico).

**Tabela 1. 1 – Temperaturas de fusão para DES com razão molar 1:2 (sal de amônio quaternário:halogeneto metálico)**

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Aniã	Halogeneto metálico	T <sub>f</sub> / °C
-H	-H	-H	-H	Cl <sup>-</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	> 200 <sup>[34]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	> 200 <sup>[34]</sup>
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	90 - 92 <sup>[34]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	53 - 55 <sup>[34]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	Cl <sup>-</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	23 - 25 <sup>[34]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	Cl <sup>-</sup>	ZnBr <sub>2</sub>	38 <sup>[72]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	Cl <sup>-</sup>	FeCl <sub>3</sub>	65 <sup>[72]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	Cl <sup>-</sup>	SnCl <sub>2</sub>	37 <sup>[72]</sup>
						43 - 45 <sup>[34]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	Cl <sup>-</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	23 - 25 <sup>[34]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	Cl <sup>-</sup>	SnCl <sub>2</sub>	63 <sup>[72]</sup>
						69 - 71 <sup>[34]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	30 - 32 <sup>[34]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	ZnBr <sub>2</sub>	48 <sup>[72]</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	SnCl <sub>2</sub>	20 <sup>[72]</sup>
						13 - 15 <sup>[34]</sup>

Na Tabela 1. 2 são apresentados também temperaturas de fusão de alguns DES, mas considerando razões molares diferentes, para misturas compostas por cloreto de colina (ChCl) e cloreto de crômio (III) hexahidratado.

**Tabela 1. 2 – Temperaturas de fusão de misturas contendo cloreto de colina e CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em função da composição da mistura<sup>[35]</sup>.**

ChCl:CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	T <sub>f</sub> / °C
1:1	27,1
1:1,5	17,2
1:2	13,8
1:2,5	19,5
1:3	48,4

Os DES mais utilizados são baseados em misturas contendo o cloreto de colina (Fig. 1. 1) como sal quaternário de amônio, devido principalmente a ser um sal quaternário de amônio assimétrico, com um grupo funcional polar o que permite que a mistura possua uma temperatura de fusão mais baixa, para além de ser de baixo custo, ao contrário de outros sais baseados em catiões de amônio quaternários como o imidazólio e o piridínio, é um composto não tóxico, biodegradável e de já ser utilizado como componente comum numa variedade de produtos domésticos e industriais<sup>[64, 71, 72, 74, 75]</sup>.

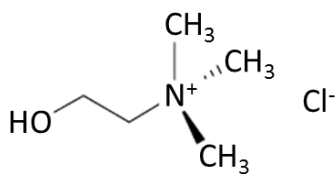


Fig. 1. 1 – Estrutura do cloreto de colina

Os DES de Tipo I são considerados os precursores da mistura inicial de  $\text{AlCl}_3$ /imidazólio, substituindo o alumínio por metais menos reactivos<sup>[6, 34]</sup>. Na literatura<sup>[72, 76, 77]</sup> podem-se encontrar trabalhos que mostram que os princípios utilizados nesta mistura são válidos também para outros metais como Zn, Sn e Fe, com a vantagem de serem mais tolerantes à presença de água<sup>[34]</sup>.

Os eutéticos do Tipo II foram desenvolvidos para se alargar a gama de metais que poderiam ser incluídos nos ILs. São muito semelhantes aos eutéticos do tipo I, mas os halogenetos metálicos que os constituem são hidratados. É conhecido muito pouco acerca destes sistemas sendo reduzido o número de metais depositados a partir deste tipo de líquidos<sup>[1]</sup>. As moléculas de água de hidratação têm um papel importante na estabilidade e fluidez dos DES do Tipo II.

As moléculas de água não se comportam como nas soluções aquosas e no caso dos sais de crómio é proposto que a janela de potencial é limitada pela redução do ião metálico e não pela redução da água<sup>[1]</sup>. Isto sugere que as moléculas de água se encontram coordenadas. O metal pode ser reduzido com eficiências de corrente elevadas e isto mantém-se com a adição de 10 % em massa de água, sugerindo que a água está fortemente associada com os aniões cloreto ou o centro metálico<sup>[1]</sup>. Acresce que a mistura de cloreto de colina com a forma anídrica do sal de crómio,  $\text{CrCl}_3$ , não resulta num líquido e o sal anidro de crómio é insolúvel no DES formado com a forma hidratada, o que comprova que as moléculas de água de hidratação são vitais para o controlo da química de coordenação em torno do Cr, comportando-se como ligandos e não como moléculas de solvente, e que o líquido formado não é apenas uma solução aquosa concentrada<sup>[35]</sup>. Contudo as propriedades físicas variam significativamente com a temperatura, verificando-se mudança de coloração a temperaturas mais elevadas, o que traduz as alterações na esfera de coordenação do crómio<sup>[35]</sup>.

Como os agentes complexantes presentes neste tipo de líquido são hidratados, os DES assim formados são menos sensíveis à humidade do ar, mantendo-se estáveis ao ar por longos períodos de tempo.

Eutéticos do tipo III são formados a partir de um sal quaternário de amónio e um dador de ligações de hidrogénio, como amidas, álcoois e ácidos carboxílicos<sup>[6, 71, 78]</sup>. Estes líquidos despertam grande interesse devido à sua capacidade de dissolver uma vasta gama de metais sob a forma de cloretos ou óxidos<sup>[36, 58, 71, 78]</sup>.

A escolha da espécie dadora de ligações de hidrogénio afecta o tipo de ligações e o comportamento electroquímico do líquido, assim como a morfologia dos revestimentos<sup>[64, 79]</sup>.

Abbott et al.<sup>[6]</sup> sugeriram ainda que a classificação dos DES fosse alargada a um novo tipo de eutético, Tipo IV, por se diferenciar significativamente dos Tipos I e III. Com este sistema os autores provaram que para se formar eutéticos não é obrigatória a presença de um catião quaternário de amónio, fosfónio ou sulfónio<sup>[5]</sup>. Sais inorgânicos simples também pode ser desprotonados para formar espécies aniónicas e catiónicas quando complexados com amidas e álcoois, por exemplo,



Estes líquidos são compostos por um dador do tipo RZ e um halogeneto metálico. Inicialmente pensava-se que este tipo de ILs eram híbridos entre os eutéticos do tipo I e III descritos atrás, mas estes eutéticos só se formam para um número limitado de sais metálicos e para um grupo ainda mais restrito de dadores<sup>[6]</sup>.

Enquanto a ureia forma eutéticos à temperatura ambiente com  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ , não os forma com  $\text{AlCl}_3$ . Foram testados outros dadores mas apenas um número limitado de amidas e diálcoois foram efectivos na formação de ILs a baixas temperaturas. Entre estes encontram-se a acetamina, o etilenoglicol e o 1,6-hexanodiol<sup>[6]</sup>. Surpreendentemente os ácidos carboxílicos não formam eutéticos à temperatura ambiente com  $\text{ZnCl}_2$  como acontece com sais quaternários de amónio. Isto sugere que os complexos não se formam através de ligações de hidrogénio, mas mais provavelmente através de ligações de oxigénio entre o dador e o centro metálico<sup>[6]</sup>.

Em geral, no caso dos DES, a presença de água não é um factor tão negativo como nos RTILs. De facto a presença de pequenas quantidades de água neste tipo de líquidos é muitas vezes benéfica para a morfologia dos depósitos<sup>[1]</sup>. Até as misturas de cloroaluminatos são tolerantes a quantidades moderadas de água. Esta é claramente uma questão importante para o desenvolvimento prático de sistemas de electrodeposição, mas o efeito da água ainda não foi quantificado<sup>[1]</sup>.

Os DES têm sido utilizados na electrodeposição de metais e de ligas ((Zn, Sn, Zn-Sn)<sup>[64]</sup>, (CdS, CdSe, ZnS)<sup>[80]</sup>, Cr<sup>[35]</sup>, Mn, Ag<sup>[81]</sup>, Cu<sup>[79]</sup>), na síntese de polímeros e em processos de oxidação de metal<sup>[64, 79]</sup>. Na electrodeposição é importante que a capacidade de dissolver solutos, quer de sais como de óxidos metálicos. Abbott et al. estudaram a dissolução de óxidos de vários metais no DES composto por cloreto de colina e ureia<sup>[1]</sup>.

Para DES com elevadas concentrações de halogéneos o limite anódico não é devido aos componentes do líquido, mas à oxidação do material de eléctrodo. Mesmo metais como Pt, Au, Al e Ti podem ser oxidados em ILs. Isto é mais prevalente nos DES onde os iões cloreto actuam como bons ligandos para a dissolução dos iões metálicos<sup>[1]</sup>.

Os solventes eutéticos do Tipo II e III têm a capacidade de depositar metais cujos revestimentos já se conseguem obter com sistemas aquosos, no entanto eles possuem a capacidade de substituir a utilização de reagentes perigosos para o ambiente. Apesar de em termos económicos ser difícil a implementação destes líquidos, em comparação os sistemas existentes, uma vez que estes já se encontram bem estabelecidos, os ILs podem fornecer uma alternativa aos processos nocivos que envolvem, por exemplo a electrodeposição do crómio a partir de Cr(VI) e constituem um processo mais simples e eficaz do que aqueles que estão envolvidos aquando da utilização de banhos aquosos<sup>[1, 2]</sup>.



### 1.1.6 Propriedades dos Líquidos Iônicos

No geral as propriedades físico-químicas dos ILs (compostos por aniões discretos ou por aniões complexos) são as mesmas que as dos HTILs, mas os aspectos práticos da sua preparação, utilização e estabilidade torna-os distintos<sup>[4]</sup>. O manuseamento e armazenagem são mais fáceis para os ILs, pois os sais fundidos clássicos são bastante corrosivos, tornando difícil a procura de materiais que consigam resistir ao ataque químico por parte destes líquidos<sup>[9]</sup>.

Quando são utilizados como solventes os ILs têm um comportamento muito diferente dos líquidos moleculares. O seu surgimento deveu-se sobretudo a vantagens químicas, físicas e ambientais relacionadas com a baixa toxicidade (na sua maioria), a não inflamabilidade (na maioria dos casos), a elevada polaridade, estabilidade química, estabilidade electroquímica considerável e a capacidade de dissolver uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Do ponto de vista electroquímico existem ainda outras características que os diferenciam das soluções electrolíticas, como uma condutividade eléctrica razoável (quando comparados com outros solventes não aquosos), uma janela de potencial considerável, a diferente estrutura da dupla camada, os potenciais de redução das espécies e a química dos hidróxidos/óxidos envolvida<sup>[1]</sup>. Outras das vantagens assumidas por muitos autores, mas que nem sempre se aplicam são a sua não volatilidade, a elevada pureza, a ausência de água e a estabilidade térmica<sup>[2, 14, 26, 37, 82-84]</sup>. A Tabela 1. 3 apresenta algumas propriedades de líquidos iónicos, de sais fundidos e solventes moleculares. A Tabela 1. 4 apresenta propriedades de líquidos iónicos de forma um pouco mais exaustiva, incluindo algumas características electroquímicas dos sistemas.

A utilidade de RTILs em electroquímica é potenciada pela amplitude da janela de potencial que torna possível a realização de processos de redução e oxidação inacessíveis em soluções electrolíticas aquosas<sup>[85]</sup>. Um solvente é útil para realizar estudos electroquímicos se as espécies nele dissolvidas forem mais facilmente oxidadas e reduzidas do que o próprio solvente. Nos RTILs os aniões constituintes são oxidados a potenciais suficientemente positivos e os catiões sofrem redução a potenciais suficientemente negativos. Os potenciais aos quais se dão estes processos determinam a janela de potencial de cada líquido. A amplitude da janela de potencial para RTILs pode variar entre 2 a 6 V, mas encontra-se tipicamente por volta dos 4,5 V<sup>[4]</sup>.

**Tabela 1. 3 – Propriedades físicas de alguns solventes<sup>[1, 86]</sup>.**

Sal	$\gamma$ / mN.m <sup>-1</sup>	$\eta$ / mPa.s	$\eta_{cal}$ / mPa.s	T / K
Líquido Iónico				
[BMIM] BF <sub>4</sub>	46,6	219	604	298
[BMIM] PF <sub>6</sub>	48,8	450	241	298
[BMIM] Tf <sub>2</sub> N	37,5	69	142	298
[HMIM] PF <sub>6</sub>	43,4	585	173	298
[OMIM] PF <sub>6</sub>	36,5	682	59	303
Sais Fundidos				
NaCl	98	0,7	0,11	1273
NaBr	90,5	1,05	0,13	1173
KCl	89,5	0,89	0,094	1173
KBr	85	1,21	0,10	1073
NaI	84	1,59	0,11	973
KI	69	1,51	0,097	1073
Solventes Moleculares				
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	17,94	0,294	0,112	298
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	15,5	0,225	0,0541	298
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	24,65	0,898	0,357	298
H <sub>2</sub> O	71,8	1,0019	0,693	298
CCl <sub>4</sub>	26,13	0,9	0,463	298
CHCl <sub>3</sub>	26,53	0,536	0,285	298

A nível ambiental, apesar da utilização de ILs reduzir as emissões gasosas quando comparados com os VOCs, existem algumas considerações a fazer antes de os designar por “solventes verdes”, já que existem muitos outros factores que determinam se um líquido é, ou não, “verde”, especialmente o processo de preparação do líquido<sup>[83, 87]</sup>. Assim um líquido iónico só poderá ser considerado “verde” se juntamente com o líquido o processo para o produzir também o for. Foram realizados muito poucos estudos acerca do impacto ambiental destes líquidos e a informação disponível sobre dados toxicológicos e/ou ecotoxicológicos são bastante reduzidos<sup>[8]</sup>. Magginn et al. apresentaram um estudo onde é indicado que os líquidos iónicos baseados em piridínio e imidazólio são mais tóxicos do que os solventes orgânicos comuns<sup>[2]</sup>.

**Tabela 1. 4– Propriedades de alguns ILs.**

ILs	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	η (mPa.s)	γ (mN.m <sup>-1</sup> )	σ (mS.cm <sup>-1</sup> )	Janela de Potencial/V
[EMIM] BF <sub>4</sub>	15 <sup>[85, 88]</sup> 12 <sup>[89]</sup> 11 <sup>[90]</sup>	-58 <sup>[88]</sup> -51 <sup>[88]</sup> -63 <sup>[88, 90]</sup>	447 <sup>[88]</sup> 412 <sup>[88]</sup> 391 <sup>[88]</sup> 450 <sup>[88, 89]</sup>	1,28 <sup>[88, 89]</sup>	37 <sup>[88]</sup> 66,5 <sup>[88]</sup> 38 <sup>[1]</sup> 27 <sup>[89]</sup> 43 <sup>[91]</sup>	46,7 <sup>[1]</sup>	13 <sup>[88]</sup> 14 <sup>[88, 89]</sup> 16 <sup>[88]</sup>	4,1 <sup>[89]</sup> 4,3 <sup>[88]</sup> 4,4 <sup>[1]</sup> 4,5 <sup>[57]</sup> 4,6 <sup>[1]</sup>
[EMIM] PF <sub>6</sub>	58 <sup>[88]</sup> 59 <sup>[88]</sup> 60 <sup>[88]</sup> 62 <sup>[88, 90]</sup>	5 <sup>[88, 90]</sup>	375 <sup>[88]</sup> 481 <sup>[88]</sup>				5,2 <sup>[88]</sup>	
[EMIM] TfO	-10 <sup>[88]</sup> -9 <sup>[88]</sup>		440 <sup>[88]</sup>	1,38 <sup>[88]</sup>	42,7 <sup>[88]</sup> 45 <sup>[1]</sup>	39,2 <sup>[1]</sup>	9,2 <sup>[88]</sup>	4,1 <sup>[88]</sup> 4,3 <sup>[57]</sup>
[EMIM] Tf <sub>2</sub> N	-3 <sup>[85, 88]</sup> -12 <sup>[88]</sup> -15 <sup>[88]</sup> -21 <sup>[88]</sup>	-50 <sup>[88]</sup> -92 <sup>[88]</sup> -50 <sup>[88]</sup>	234 <sup>[84]</sup> 400 <sup>[84]</sup> 417 <sup>[88]</sup> 410 <sup>[84]</sup> 440 <sup>[88]</sup> 453 <sup>[84, 88]</sup> 455 <sup>[84, 88]</sup>	1,52 <sup>[88, 92]</sup> 1,51 <sup>[88]</sup>	34 <sup>[88]</sup> 25 <sup>[93]</sup> 28 <sup>[91]</sup>	39,6 <sup>[1]</sup>	1,1 <sup>[88]</sup> 9,2 <sup>[88]</sup>	4,1 <sup>[82, 88]</sup> 4,3 <sup>[88]</sup> 4,5 <sup>[57, 82]</sup> 4,6 <sup>[82]</sup> 4,8 <sup>[88]</sup>
[BMIM] BF <sub>4</sub>	-81 <sup>[86]</sup>		423 <sup>[85]</sup> 435 <sup>[94]</sup> 445 <sup>[85]</sup>	1,12 <sup>[85, 92]</sup> 1,17 <sup>[89]</sup> 1,19 <sup>[94]</sup> 1,21 <sup>[95]</sup> 1,26 <sup>[96]</sup>	76 <sup>[89]</sup> 92 114 <sup>[94]</sup> 154 <sup>[85]</sup> 180 <sup>[86, 95]</sup> 219 <sup>[1, 86, 96]</sup>	44 <sup>[94]</sup> 46,6 <sup>[1]</sup>	3,5 <sup>[86, 95]</sup> 4,3 <sup>[89]</sup>	4,1 <sup>[57, 85]</sup> 4,3 <sup>[89]</sup> 4,4 <sup>[82]</sup> 4,7 <sup>[82, 96]</sup>
[BMIM] PF <sub>6</sub>	9 <sup>[94]</sup> 10 <sup>[86]</sup>		450 <sup>[89]</sup>	1,21 <sup>[85]</sup> 1,37 <sup>[88, 92-94, 96]</sup>	173 <sup>[96]</sup> 196 <sup>[94]</sup> 207 <sup>[57]</sup> 219 <sup>[88]</sup> 312 <sup>[85]</sup> 450 <sup>[1, 86, 92]</sup>	40,9 <sup>[94]</sup> 48,8 <sup>[1]</sup>	1,5 <sup>[86]</sup> 1,6 <sup>[88]</sup>	4,2 <sup>[57, 85]</sup> 4,8 <sup>[96]</sup>
[BMIM] TfO	16 <sup>[95]</sup> 35 <sup>[86]</sup>			1,22 <sup>[95]</sup> 1,29 <sup>[92]</sup>	90 <sup>[92, 95]</sup>		3,7 <sup>[95]</sup>	4,1 <sup>[82]</sup> 4,2 <sup>[82]</sup> 4,3 <sup>[82]</sup>
[BMIM] Tf <sub>2</sub> N	-2 <sup>[94]</sup> -4 <sup>[96]</sup> -22 <sup>[86]</sup>		235 <sup>[84]</sup> 253 <sup>[84]</sup> 330 <sup>[84]</sup> > 400 <sup>[88]</sup> 422 <sup>[84]</sup>	1,42 <sup>[94]</sup> 1,43 <sup>[85, 95]</sup> 1,44 <sup>[92, 96]</sup>	44 <sup>[93, 96]</sup> 49 <sup>[94]</sup> 52 <sup>[85, 92]</sup> 69 <sup>[1, 86, 95]</sup>	33 <sup>[94]</sup> 37,5 <sup>[1]</sup>	3,9 <sup>[88]</sup>	4,8 <sup>[96]</sup>
[OMIM] BF <sub>4</sub>	-80 <sup>[88]</sup>		360 <sup>[88]</sup>	1,08 <sup>[88]</sup>		29,8 <sup>[88]</sup>		
[OMIM] PF <sub>6</sub>	-70 <sup>[88]</sup> -75 <sup>[88]</sup>		376 <sup>[88]</sup> 390 <sup>[88]</sup> 416 <sup>[88]</sup>	1,22 <sup>[88]</sup> 1,24 <sup>[88, 92]</sup> 1,27 <sup>[93]</sup> 1,4 <sup>[88]</sup>	682 <sup>[1, 88, 92]</sup> 710 <sup>[88]</sup>	32,8 <sup>[88]</sup> 36,5 <sup>[1, 88]</sup>		
[OMIM] Tf <sub>2</sub> N				1,32 <sup>[88, 92]</sup>	74 <sup>[91]</sup>			4,83 <sup>[88]</sup>

Em contraste com a perspectiva comumente aceite que considera os ILs solventes não voláteis, Earle et al. mostraram que eles podem ser destilados sob pressão reduzida. Foi observado que alguns ILs podem ser evaporados e depois re-condensados<sup>[2]</sup>. Ainda assim, pode-se considerar que possuem reduzida volatilidade, facto que não deixa de ser uma das vantagens destes líquidos. Santos et al.<sup>[97]</sup> determinaram valores de entalpias de

vaporização molares padrão ( $\Delta_l^g H_m^0(T)$  onde  $g$  corresponde a gás e  $l$  a líquido) e variações de entalpia ( $\Delta_{T_i}^{T_f} H_m^0(l)$ ) devido ao aquecimento do líquido de  $T_i(25\text{ }^\circ\text{C})$  a  $T_f(304,65\text{ }^\circ\text{C})$ , para ILs constituídos por 1-alkilo-3-metilimidazólio, alguns destes valores são apresentados na Tabela 1. 5.

**Tabela 1. 5 – Variações de entalpia experimentais para  $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ <sup>[97]</sup>.**

IL	$^* \Delta_{T_i}^{T_f} H_m^0(l) / \text{KJ.mol}^{-1}$	$\Delta_l^g H_m^0(T) / \text{KJ.mol}^{-1}$	
		304,65 °C	25 °C
EMIM Tf <sub>2</sub> N	154 ± 5	110,4 ± 2,4	136 ± 6
BMIM Tf <sub>2</sub> N	171 ± 5	128,4 ± 3,0	155 ± 6
OMIM Tf <sub>2</sub> N	220 ± 6	162,9 ± 2,7	192 ± 6

\* Valores obtidos no intervalo de temperaturas 25 a 304,65 °C

As propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos podem ser significativamente influenciadas pela presença de apenas pequenas quantidades de impurezas. A sua actividade catalítica e comportamento electroquímico dependem muito do nível de pureza do líquido. Existem na literatura<sup>[57, 98, 99]</sup> vários métodos de determinação de impurezas e sua purificação, embora existam muitos problemas relacionados com estes processos que implicam necessariamente a recuperação da maior quantidade possível de IL.

Nos RTILs as “impurezas” com maior prevalência são a água e halogenetos<sup>[4, 57, 84, 100]</sup>. A miscibilidade dos ILs com a água varia com a natureza do anião e do catião presentes. Aniões coordenados geralmente dão origem a ILs solúveis em água, enquanto a presença de grandes aniões, não-coordenados, resultam em ILs hidrofóbicos<sup>[101]</sup>. Quantidades de água residuais que possam estar presentes devido à natureza higroscópica de muitos ILs ou por introdução no processo da sua preparação, exclui o uso desses ILs em reacções ou processos sensíveis à água. De facto a presença de água em ILs compostos por haloaluminatos resulta na sua decomposição através da reacção com estes compostos<sup>[84]</sup>. Líquidos iónicos contendo aniões halogenados estão de alguma forma mais sujeitos a outras impurezas de halogéneos, como resultado da decomposição. ILs contendo aniões como o tetrafluoroburato, triflato ( $[\text{TfO}]^-$ ) e bis(trifluorometilsulfonil)amida ( $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ ) estão menos sujeitos à decomposição hidrolítica que os aniões de hexafluorofosfato ( $[\text{PF}_6]^-$ ). Outras impurezas que poderão estar presentes provêm de compostos orgânicos e/ou sais inorgânicos que são adicionados na preparação dos ILs e cuja reacção não é total<sup>[84]</sup>.

A elevada estabilidade térmica dos ILs, resulta da diferença entre pontos de fusão e de congelação, que podem resultar em intervalos de 200 °C, como é o caso do cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio<sup>[4, 10]</sup>. O ponto de fusão deste sal é de 60 °C, mas o ponto de

congelção é  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[4]</sup>. A estabilidade térmica de um líquido também é definida pela temperatura de decomposição dos constituintes desse líquido<sup>[84]</sup>. Baranyai et al.<sup>[102]</sup> reportaram que ILs baseados no catião imidazólio, mais precisamente, o bis(trifluorometanosulfonil)amida de N-etil-N'-metilimidazólio e o bis(metanosulfonil)amida de N-etil- N'-metimidazólio, degradam-se a temperaturas de aproximadamente  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , significativamente mais baixas do que o anteriormente considerado na literatura, libertando produtos de degradação voláteis.

O tamanho dos catiões e a sua assimetria têm uma influência importante nos pontos de fusão dos ILs. Quanto maior for o catião e maior a sua assimetria, menor é o ponto de fusão o IL<sup>[85]</sup>.

Diferenças no relato dos limites máximos de estabilidade térmica para vários ILs resultam de diferenças na metodologia e interpretação dos resultados. Os métodos mais utilizados são a análise termogravimétrica de varrimento rápido (“fast scan thermogravimetric analysis” - TGA) e/ou análise térmica diferencial (“differential thermal analysis” - DTA), que medem temperaturas de degradação (medidas pela libertação de produtos voláteis resultantes da degradação) quando estas já estão num estágio muito avançado o que leva a uma sobrestimação dos valores limites de estabilidade térmica<sup>[84]</sup>. Tentativas para ultrapassar esta dificuldade incluem medir a temperatura após pequenas perdas de massa (por exemplo de 5 %) resultante da libertação de substâncias voláteis<sup>[84]</sup>.

Um IL que sofre reacção química durante a sua utilização é, por definição, instável quimicamente. Contudo a estabilidade química de um líquido iónico é um parâmetro que tem pouco valor nos casos em que o próprio IL funciona simultaneamente como solvente e como reagente (como é o caso do DES resultante da mistura de cloreto de colina com cloreto de crómio (III) hexahidratado, utilizada para a electrodeposição de crómio), uma vez que a reacção química é necessária para que o IL cumpra a sua função. No entanto nos casos em que o IL funciona como solvente alguns dos compostos nele dissolvidos podem levar à sua degradação<sup>[84]</sup>.

Entre as maiores desvantagens dos RTILs encontram-se a elevada viscosidade e o elevado custo de produção. A viscosidade afecta a velocidade de transporte de massa (coeficientes de difusão, D), a condutividade e, aspectos práticos como o manuseamento destes líquidos<sup>[4, 57]</sup>.

À temperatura ambiente, a viscosidade dos ILs encontra-se tipicamente compreendida entre  $10 - 500\text{ mPa.s}$ , e é determinada pelas forças de van der Waals e pelas

ligações de hidrogénio<sup>[85]</sup>, embora as forças electrostáticas possam também desempenhar um papel importante na viscosidade<sup>[1, 37, 57]</sup>. Catiões com cadeias alquila longas levam a um aumento da viscosidade, devido a fortes forças de van der Waals entre catiões o que dá origem a uma maior necessidade de energia para o movimento de moléculas. Igualmente a capacidade dos aniões formarem ligações de hidrogénio tem uma influência significativa na viscosidade do líquido<sup>[85]</sup>. De facto os factores que afectam a viscosidade dos ILs ainda são pouco compreendidos, mas a estrutura química do anião e do catião que o constitui tem uma influência significativa<sup>[1, 10, 57]</sup>.

A viscosidade sofre grande influência da temperatura, variando em muitos casos segundo a relação de Arrhenius<sup>[35]</sup>:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{RT} \quad (1.2)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do líquido,  $E_\eta$  representa a energia de activação do fluxo viscoso e  $\eta_0$  é uma constante. Contudo como a dependência  $\ln \eta = f(1/T)$  nem sempre é linear, foi proposta uma outra relação para explicar a dependência entre a viscosidade e a temperatura nos ILs, conhecida pela relação de Vogel-Tamman-Fulcher<sup>[63, 103]</sup>:

$$\eta = (A_\eta \sqrt{T}) \exp\left(-\frac{k_\eta}{T-T_0}\right) \quad (1.3)$$

onde  $A_\eta$  e  $k_\eta$  são constantes e  $T_0$  é a temperatura de transição vítrea.

Mais recentemente, atendendo a que a condutividade e a viscosidade nos ILs são controladas pela mobilidade dos iões e pela disponibilidade de buracos com dimensões adequadas, tem sido utilizada a “teoria dos buracos” (“*hole theory*”)<sup>[35, 71, 104]</sup> para interpretar a dependência na temperatura da viscosidade dos ILs. Esta teoria foi previamente desenvolvida para os sais fundidos, mas já foi demonstrado ser bastante útil no caso dos ILs<sup>[71]</sup>.

A teoria dos buracos assenta no pressuposto que, para que haja movimento de um ião num sal fundido ou IL, é necessário que haja a prévia formação de uma lacuna num local próximo com as dimensões adequadas para acomodar o ião em movimento como se ilustra na Fig. 1. 2. Aplicando esta teoria aos líquidos iónicos a viscosidade,  $\eta$ , pode ser modelada assumindo que se comporta como um gás ideal, mas que o seu movimento é restringido pelos sítios disponíveis para os quais os iões/moléculas se podem mover.

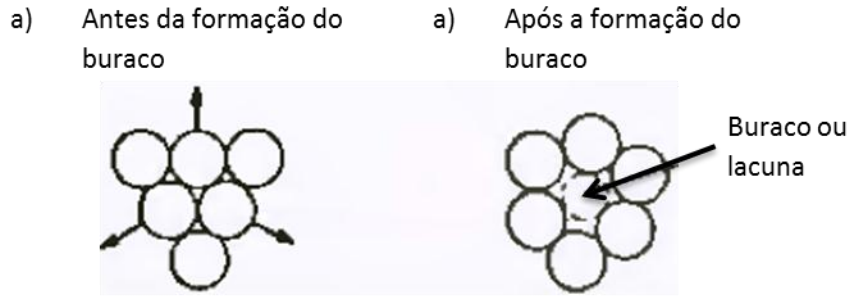


Fig. 1. 2 – Formação de um buraco ou lacuna num líquido, pelo deslocamento relativo dos íões em contacto<sup>[104]</sup>

Assim pode ser mostrado que<sup>[1]</sup>:

$$\eta = \frac{m\bar{c}/2,12\sigma}{P(r>r_{ms})} \quad (1.4)$$

onde  $m$  é a massa molecular (para líquidos iónicos foi calculado como a média geométrica),  $\bar{c}$  é a velocidade média da molécula e  $\sigma$  é o diâmetro de colisão da molécula.

$$\bar{c} = (8k_B T / \pi m)^{1/2} \quad (1.5)$$

$$\sigma = 4\pi R_{ms}^2 \quad (1.6)$$

A probabilidade de encontrar um buraco de raio,  $r$ , maior que o raio da molécula de solvente,  $R_{ms}$ , num dado líquido ( $P(r > R_{ms})$ ) é dado pela integração da seguinte expressão<sup>[1]</sup>:

$$Pdr = \frac{16}{15\sqrt{\pi}} a^{7/2} r^6 e^{-ar^2} dr \quad (1.7)$$

onde

$$a = 4\pi\gamma/k_B T \quad (1.8)$$

e  $\gamma$  é a tensão superficial. A correlação obtida entre os valores de viscosidades calculados (a partir da equação 1.3) e medidos experimentalmente mostra que é válido pensar que a viscosidade dos líquidos é limitada pela disponibilidade de lacunas, embora pela observação dos dados da Tabela 1. 3, os valores calculados para os líquidos iónicos ainda sejam bastante distantes dos valores experimentais<sup>[1, 105]</sup>. É evidente a partir das equações 1.2 e 1.4 que a diminuição da viscosidade pode ser conseguida diminuindo a tensão superficial do líquido ou o raio iónico dos constituintes do IL<sup>[1]</sup>. Na Tabela 1. 6 são apresentados valores de tensão superficial,  $\gamma$ ;  $P(r > R_{ms})$ ; raios iónicos ( $R_+$  e  $R_-$ ) e viscosidades,  $\eta$ , de alguns ILs<sup>[1]</sup>.

**Tabela 1. 6 – Propriedades físicas de vários líquidos iônicos<sup>[1]</sup>**

Sal	$\gamma / \text{mN.m}^{-1}$	$R_+ / \text{\AA}$	$R_- / \text{\AA}$	$P (r > R_{ms})$	$\eta / 10^3 \text{ Pa.s}$	$T / \text{K}$
EMIM BF <sub>4</sub>	46,7	3,31	2,50		38	298
EMIM TfO	39,2	3,31	2,97		45	293
EMIM Tf <sub>2</sub> N	39,6	3,31	3,62		34	293
EMIM (CN) <sub>2</sub>	42,6	3,31	2,66		16	298
BMIM BF <sub>4</sub>	46,6	3,55	2,50	$3,06 \times 10^{-5}$	219	298
BMIM PF <sub>6</sub>	48,8	3,55	2,78	$7,85 \times 10^{-5}$	450	298
BMIM Tf <sub>2</sub> N	37,5	3,55	3,62	$1,20 \times 10^{-4}$	69	298
HMIM PF <sub>6</sub>	43,4	3,81	2,78	$1,06 \times 10^{-4}$	585	298
OMIM PF <sub>6</sub>	36,5	4,03	2,78	$3,20 \times 10^{-3}$	682	303
Acetilcolina Tf <sub>2</sub> N	38,6	3,70	3,62	$4,85 \times 10^{-5}$	240	298
BzCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Tf <sub>2</sub> N	37,71	3,96	3,62	$1,76 \times 10^{-5}$	6570	298
Me <sub>2</sub> N(Bz)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) Tf <sub>2</sub> N	39,51	3,72	3,62	$3,28 \times 10^{-5}$	762	298
Me <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) Tf <sub>2</sub> N	40,02	3,59	3,62	$4,52 \times 10^{-5}$	626	298
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N picrato	26,4	4,13	3,66	$5,28 \times 10^{-3}$	51	364
PhCH <sub>2</sub> MIM Tf <sub>2</sub> N	40,8	3,73	3,62	$1,99 \times 10^{-5}$	110	298
NaCl	98	1,02	1,81	0,836	0,7	1273
H <sub>2</sub> O	71,8	1,87		$2,74 \times 10^{-2}$	1,00	298
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	26,54	2,62		0,141	0,39	303

Como a viscosidade e a condutividade,  $\lambda$ , estão interligadas, esta também é fortemente influenciada pela temperatura do meio e, de forma análoga à viscosidade, varia segundo a relação de Arrhenius<sup>[35]</sup>:

$$\ln \lambda = \ln \lambda_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (1.9)$$

onde  $\lambda$  é a condutividade do líquido,  $E_A$  é a energia de activação para a condutividade e  $\lambda_0$  é uma constante<sup>[1]</sup>. Para além da temperatura a condutividade de um líquido varia também com a quantidade de cargas presentes e, como já foi referido atrás, da mobilidade dos iões, dada pelos coeficientes de difusão ( $D_i$ ), segundo as equações de Nernst-Einstein (Equação (1.10)) e Stokes-Einstein (equação (1.11)):

$$\lambda_i = \frac{z_i D_i F^2}{RT} \quad (1.10)$$

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i} \quad (1.11)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman,  $\lambda_i$  é a condutividade iónica parcial,  $D_i$  é o coeficiente de difusão da espécie  $i$  de carga  $z_i$  e raio  $r_i$  e  $\eta$  é a viscosidade do meio<sup>[82, 106]</sup>.

Tem sido notado que a regra empírica de Walden ( $(\lambda\eta = \text{constante})$ ) é aplicável a ILs, onde  $\lambda$  é a condutividade molar e  $\eta$  a viscosidade. A regra de Walden é interpretada da mesma forma que a de Stokes<sup>[82, 107]</sup>. Desvios a esta regra são usados para explicar o papel da associação iónica na transferência de protões nestes líquidos. Esta regra só é válida para iões diluídos infinitamente, onde as interacções ião-ião podem ser ignoradas, o



que claramente não é o caso dos ILs<sup>[1]</sup>. Uma vez que a viscosidade é limitada pela disponibilidade de lacunas então a mobilidade da carga pode ser considerada como sendo igual à migração dos buracos, mas em sentido contrário ao movimento dos iões. Considerando que a fracção de buracos adequados nos ILs à temperatura ambiente é bastante reduzida ( $10^{-6}$ ) pode-se concluir que a quantidade de buracos é infinitamente reduzida e a migração deve ser descrita por uma combinação das equações 1.10 e 1.11<sup>[1, 82, 107]</sup>.

$$\lambda_i = \frac{z_i^2 F e}{6\pi\eta r_i} \quad (1.12)$$

onde  $e$  é a carga electrónica. Isto explica porque é que tantos estudos de condutividade comprovaram que a regra de Walden em líquidos iónicos é válida<sup>[82]</sup>. Como a equação de Stokes-Einstein é válida para ambos os iões a condutividade do sal pode ser determinada, já que:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (1.13)$$

podendo a condutividade ser escrita como<sup>[1, 107]</sup>:

$$\lambda = \frac{z^2 F e}{6\pi\eta} \left( \frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \right) \frac{\rho}{M_w} \quad (1.14)$$

onde  $\rho$  é a densidade e  $M_w$  a massa molar do líquido iónico. Assim sendo todas as teorias desenvolvidas para condutividades molares em solventes moleculares também são aplicáveis para os líquidos iónicos, onde existe uma diluição infinita de buracos com tamanho adequado.

Como os ILs possuem baixa condutividade à temperatura ambiente, esta pode ser aumentada, quer pelo aumento da temperatura quer pela adição de pequenas quantidades de catiões de tamanho reduzido, como é o caso do  $\text{Li}^+$ , que poderão aumentar a mobilidade dos iões quando comparados com catiões maiores<sup>[1]</sup>.

## 1.2 A electroquímica do Crómio

Em 1797 Frenchman L. N. Vauquelin descobriu o óxido de um novo elemento, num minério conhecido por crocoíte ou chumbo-vermelho-da Sibéria ( $\text{PbCrO}_4$ )<sup>[108]</sup>. No ano seguinte isolou o metal que veio a designar-se por crómio (da palavra grega “chroma” que significa cor) devido às diferentes cores encontradas nos compostos de crómio<sup>[108-111]</sup>.



Fig. 1. 3 – Fotografia de uma amostra de cristal de crocoíte<sup>[112]</sup>

Desde a sua descoberta, o crómio e seus compostos têm encontrado uma grande variedade de aplicações nas indústrias químicas e em materiais refractários<sup>[113]</sup>. Revestimentos de crómio são bastante utilizados para decoração, para redução do atrito, para redução do desgaste, como forma de protecção contra a corrosão e para conferir aos materiais uma aspecto brilhante<sup>[1, 114-119]</sup>. A Fig. 1. 4 mostra as diferentes graus de utilização do crómio na indústria<sup>[120]</sup>.

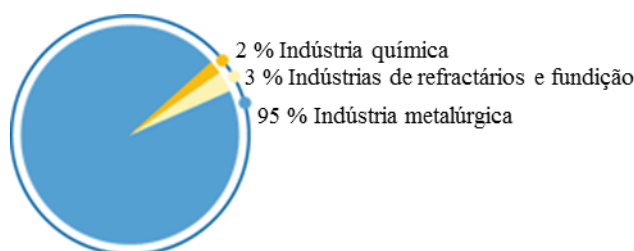


Fig. 1. 4 – Utilizações industriais de crómio (Fonte: <sup>[120]</sup>)

O crómio pode existir com diversos estados de oxidação (desde 0 a VI) e estruturas moleculares (cromato, dicromato, tricromato, etc)<sup>[121]</sup>. No meio ambiente existe apenas nos estados de oxidação trivalente e hexavalente, devido à sua estabilidade relativa. Compostos de crómio nos estados de oxidação IV e V são bastante instáveis. Os iões de  $\text{Cr(II)}$  são estáveis apenas na ausência de oxigénio<sup>[109, 110, 121]</sup>. Como o  $\text{Cr(II)}$  é um redutor bastante forte em soluções aquosas, a preparação destes compostos é realizada em ambiente inerte, sendo ainda assim oxidado a  $\text{Cr(III)}$  por acção da água<sup>[108, 109]</sup>. A estabilização do  $\text{Cr(II)}$  é conseguida pela formação de sais insolúveis ou compostos coordenados, formando complexos lábeis<sup>[109]</sup>.

O crómio metálico e as suas ligas são praticamente inertes e não causam efeitos adversos na saúde. O problema, quando se consideram os processos em que o crómio esteja envolvido, reside no facto de os métodos actualmente existentes para a obtenção de revestimentos de crómio, se basearem na utilização de banhos aquosos de crómio (VI), substância conhecida pelos seus efeitos nocivos<sup>[122, 123]</sup>. Segundo a ICDA (International Chromium Development Association)<sup>[120]</sup>, são vários os perigos do crómio no estado de oxidação (VI)<sup>[110, 124]</sup>, encontrando-se resumidos na Tabela 1. 7 os mais importantes.

**Tabela 1. 7 – Perigos do crómio no estado de oxidação VI**

<b>Forma de contacto</b>	<b>Causas</b>
<b>Inalação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicidade aguda</li> <li>• Irritação e ulceração do septo nasal e sensibilização respiratória (asma)</li> </ul>
<b>Ingestão</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Afecta funções renais e hepáticas</li> </ul>
<b>Pele</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Envenenamento sistémico</li> <li>• Danos ou queimaduras graves</li> <li>• Interferência com cicatrização de cortes ou arranhões que se não tratada pode levar à ulceração e a dermatites crónicas graves</li> </ul>

Juntando aos efeitos nocivos do Cr(VI), quer na saúde como no ambiente, a regulamentação das descargas dos resíduos deste elemento levam a um interesse crescente na deposição de crómio a partir de banhos de crómio trivalente<sup>[125, 126]</sup>. De facto a União Europeia, assim como a China e o Japão, restringiu a utilização de Cr(VI) na elaboração de equipamentos eléctricos e electrónicos nas directivas WEEE (Directiva 2002/95/CE relativa aos Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónico – Waste Electrical and Electronic Equipment) e ROHS (Directiva 2002/95/EC relativa à restrição de utilização de certas substâncias perigosas – Restriction of the use of certain Hazardous Substances)<sup>[114, 116, 127, 128]</sup>. Nos Estados Unidos da América é proibida a utilização de Cr(VI) na indústria desde 2010. Para além disto, a necessidade de 6 electrões para a redução a Cr(0) requer uma energia elevada e traduz-se numa deposição relativamente lenta<sup>[114, 128]</sup>.

A forma trivalente não é considerada tóxica, sendo mesmo, a níveis vestígias, um elemento essencial dos organismos, no metabolismo dos lípidos e glícidos, aumentando a ligação da insulina às células, reduzindo a resistência à insulina, o que ajuda na redução de factores de risco de doenças cardiovasculares e em diabetes do tipo II<sup>[110, 120, 124, 129-131]</sup>.

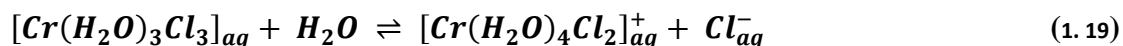
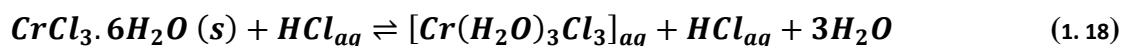
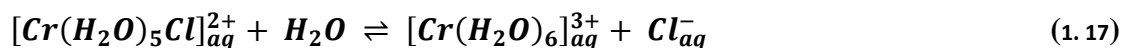
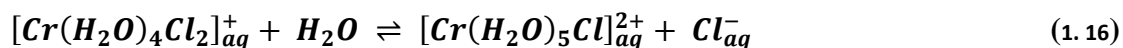
### 1.2.1 Electroquímica do Cr(III) em soluções aquosas

Uma das grandes dificuldade da interpretação dos resultados electroquímicos é conhecer qual ou quais as espécies electroactivas envolvidas nas reacções. Várias têm sido as técnicas utilizadas para determinar e caracterizar as espécies de Cr em solução aquosa. Os espectros UV-Vis das espécies de crómio em solução aquosa dependem do número de ligandos de cloreto e água ligados ao metal<sup>[132, 133]</sup>.

O ião trans-diclorotetraaquoacrómio,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ , é a espécie de crómio existente no sal comercialmente disponível,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Esta é a espécie principal existente nas soluções verde-escuras obtidas logo após a dissolução do referido sal em água. Esta solução torna-se gradualmente mais pálida devido à substituição dos aniões cloreto por moléculas de água, dando origem a  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  (solução verde clara/azul) e a  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (violeta), sendo a última espécie a dominante após ser atingido o equilíbrio. Contudo, a razão das concentrações destas espécies depende das concentrações absolutas e razões dos iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , assim como do pH da solução<sup>[109, 132, 133]</sup>.

Quando o sal  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  é dissolvido em solução de HCl concentrado (12 M) obtém-se o complexo neutro  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  (verde amarelo). Esta espécie transforma-se facilmente no dicloro-complexo, sendo esta transformação parcialmente inibida em meio com muitos cloretos<sup>[132, 133]</sup>. É sabido que as espécies  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  podem ser espécies dominantes num ambiente neutro, enquanto a espécie  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  pode ser formada num meio não aquoso devido à eliminação de moléculas de água do solvente<sup>[134]</sup>.

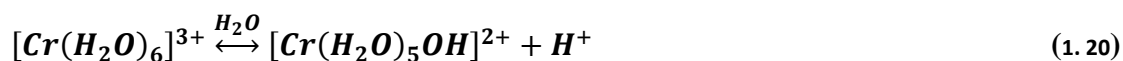
Todos estes processos podem ser sumariados pelas seguintes equações, em que os ligandos cloreto são substituídos por moléculas de água<sup>[109, 132, 133, 135]</sup>.



A reacção de equilíbrio traduzida pela equação 1.17 foi estudada por Hale and King, a várias temperaturas (40,0; 60,2 e 80,5 °C) em soluções com diferentes forças

iónicas (0,98; 4,00; 6,70 e 10,0 M) e usando como electrólito de suporte o ácido perclórico. A formação do complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  é favorecida à medida que se aumenta a concentração do electrólito devido, em parte, à reduzida actividade da água<sup>[136]</sup>. Para se evitar a formação do complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ , a concentração dos iões  $\text{Cl}^-$  tem de ser mantida baixa (equilíbrio 1.16).

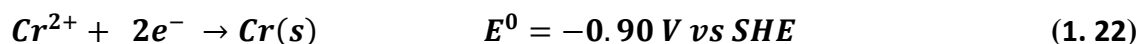
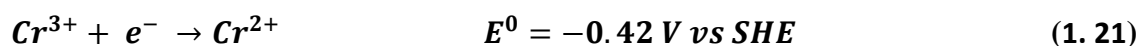
Em solução aquosa o ião  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  tende a sofrer hidrólise com o aumento do pH. Vários autores sugerem que esta hidrólise ocorre pela perda de um protão das moléculas de água coordenadas, seguido de coordenação de um ligando  $\text{OH}^-$  para formar um segundo catião  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ , o que pode ser traduzido pela seguinte equação<sup>[109, 121, 137]</sup>:



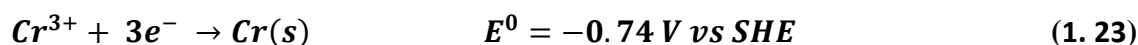
O resultado desta hidrólise é a formação de polímeros<sup>[137-141]</sup> ou complexos polinucleares, que com o tempo podem dar origem à formação do precipitado de óxido de crómio (III) hidratado ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) ou hidróxido de crómio ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )<sup>[109, 121]</sup>.

Não existe consenso relativamente ao mecanismo de redução heterogénea do  $\text{Cr}(\text{III})$  a  $\text{Cr}(0)$ . Alguns autores defendem que, modificando o sal de crómio utilizado se altera o processo de redução, enquanto outros apontam o estado da superfície do eléctrodo e a inibição deste por adsorção de espécies para explicar as observações<sup>[142]</sup>. Não é igualmente consensual se a redução envolve vários estágios ou se os três electrões são transferidos simultaneamente<sup>[142]</sup>. O papel dos iões de  $\text{Cr}(\text{II})$  no processo de redução também não é muito claro. Apesar de todos os estudos feitos neste sentido, ainda não é possível afirmar qual é realmente a espécie que origina os depósitos metálicos de crómio e a razão pela qual a velocidade de deposição de crómio diminui num tempo relativamente curto<sup>[122, 126, 135, 143]</sup>.

A maior parte da literatura sugere que a electrodeposição de crómio a partir de banhos aquosos de crómio trivalente envolve dois passos de redução consecutivos de  $\text{Cr}(\text{III})$  a  $\text{Cr}(\text{II})$  e deste para  $\text{Cr}(0)$ <sup>[121, 126, 144, 145]</sup>:

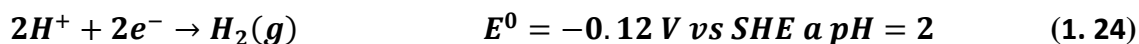


onde  $E^0$  é o potencial de redução padrão a 25 °C. A combinação das reacções (1) e (2) dá origem à reacção de redução do  $\text{Cr}(\text{III})$  a  $\text{Cr}(0)$  global<sup>[126]</sup>:



Embora a hipótese mais consensual seja a da redução em dois passos consecutivos, existem autores que defendem que a redução de Cr(III) a Cr(0) poderá ocorrer num só passo, como na reacção descrita pela equação 1.23<sup>[113, 135]</sup>.

Em soluções aquosas de crómio trivalente, também pode ocorrer a libertação de hidrogénio, no cátodo<sup>[126]</sup>:



O estudo da electrodeposição de crómio a partir de electrólitos aquosos compostos pelo sal de Cr contendo sulfato ( $KCr(SO_4)_2$ )/ $Cr_2(SO_4)_3$ <sup>[113, 116, 117, 125, 142, 146-154]</sup> ou cloreto ( $CrCl_3/CrCl_3 \cdot 6H_2O$ )<sup>[124, 126, 128, 133, 135, 147, 155-157]</sup> tem tido bastante atenção nas últimas décadas. Têm sido criados modelos para a escolha de complexos apropriados para a electrodeposição de crómio a partir de electrólitos de Cr(III)<sup>[158, 159]</sup>.

A escolha dos modelos não tem sido tarefa fácil pois a obtenção de filmes de crómio metálicos a partir de banhos de Cr(III) tem tido sucesso limitado devido a vários factores, dos quais se salientam:

- A existência de uma etapa de redução dos iões de Cr(III) que é acompanhada por difusão parcial dos iões de Cr(II) intermediários, da camada junto ao eléctrodo para o seio da solução<sup>[160]</sup>;
- A existência de uma diversidade de complexos de Cr(III) e Cr(II) quer no seio da solução quer junto ao eléctrodo<sup>[160, 161]</sup>;
- A elevada inactividade dos complexos de Cr(III) (especialmente do complexo  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ) e baixa estabilidade dos de Cr(II)<sup>[109, 110, 117, 124-126, 148, 152, 161, 162]</sup>;
- O crómio facilmente sofre passivação durante a electrodeposição<sup>[146]</sup>;
- A libertação do hidrogénio que acompanha a redução dos iões de Cr(III) e Cr(II) e que resulta quer na alteração das condições de transferência de massa convectivas perto do cátodo como no aumento do pH na camada junto ao eléctrodo e na formação de hidroxos compostos de crómio que afectam significativamente a cinética dos processos de eléctrodo<sup>[160, 163]</sup>.

A espessura máxima conseguida a partir de banhos comerciais de Cr(III) é geralmente inferior a 10  $\mu m$ , tornando a aplicação destes revestimentos bastante limitada, não podendo ser utilizada para fins em que é necessário revestimentos de crómio duros (na resistência ao desgaste ou outras aplicações funcionais)<sup>[126]</sup>.

Em meios alcalinos a deposição de crómio é abruptamente desacelerada devido à formação, na superfície do eléctrodo, de um filme em que o anião hidróxido participa <sup>[149]</sup>. Apesar do pH no seio da solução poder estar entre 1 e 2, o pH da camada de difusão poderá atingir um valor de 4. A este valor de pH, as moléculas de água co-coordenadas poderão ser convertidas em grupos OH<sup>-</sup>, o que leva à formação de espécies que funcionam como pontes OH<sup>-</sup> <sup>[121]</sup>. Esta reacção poderá continuar com a formação de moléculas cada vez maiores onde os átomos de crómio estão ligados pelos grupos OH<sup>-</sup>. Esta é, segundo vários autores, a causa das baixas taxas de deposição do crómio assim como da sua fraca qualidade <sup>[115, 121, 125, 126, 151]</sup>. McDougall e El-Sharif propuseram que esta diminuição é devida ao facto de os iões de crómio a serem depositados ficarem muito tempo na camada de difusão e que a probabilidade de reagirem com os iões OH<sup>-</sup> é enormemente aumentada <sup>[135]</sup>.

Tu et al. tentaram explicar a inibição da redução de Cr(III) a Cr(0) propondo que durante o processo de deposição se forma um sal na superfície do cátodo, composto por hidróxido de crómio (Cr(OH)<sub>3</sub>), ou óxido de crómio (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sup>[126]</sup>.

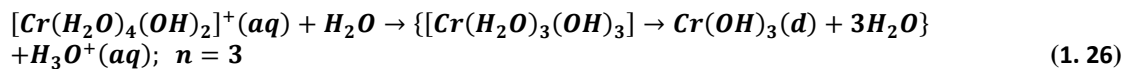
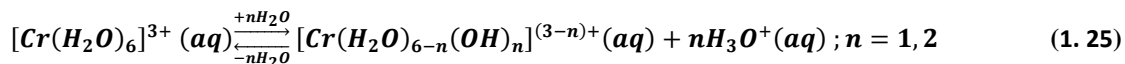
Segundo alguns autores a taxa de deposição baixa a partir de banhos de sulfato de Cr(III) está relacionada com o surgimento de uma espécie oligomérica de Cr(III) muito estável na superfície do eléctrodo o que leva à formação de depósitos de crómio preto e ao fracasso da deposição de crómio metálico <sup>[125, 151]</sup>. Para além destas espécies poderá ainda ocorrer a formação do complexo dimérico [(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cr(μ-OH)<sub>2</sub>(μ-SO<sub>4</sub>)Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> <sup>[151]</sup>. Outros estudos atribuem a dificuldade de obtenção de depósitos consistentes à formação de um complexo de Cr(III) estável, [(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cr(OH)(OH)Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>, como resultado da hidrólise do ião metálico, quando se usa um sal de sulfato ou perclorato <sup>[125, 126, 137, 140, 149]</sup>, evitando a formação do complexo [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> <sup>[139, 141]</sup>.

Yudi et al. identificaram uma reacção reversível entre os complexos [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> e o [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> durante estudos voltamétricos. Os autores referem que, a valores de pH elevados, esta reacção poderá ser bloqueada pela formação de um complexo de crómio polinuclear, [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6-x</sub>(OH)<sub>x</sub>]<sup>3-x</sup> <sup>[126]</sup>.

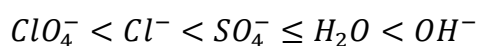
Korshunov et al., assim como outros antes deles <sup>[164]</sup>, referem a formação de um filme catódico (CF) de oxo-hidroxo complexos de Cr(III) e Cr(II) durante a electrodeposição do crómio a partir de banhos de Cr(III) para explicar a dificuldade de obtenção de depósitos de Cr(0) de boa qualidade <sup>[148, 149, 165]</sup>.

Outros autores <sup>[164]</sup> consideram que a formação do filme catódico se baseia na adsorção de oxo-hidroxo complexos (OHC) que podem ser formados, por exemplo, como

resultado da hidrólise sequencial de catiões Cr(III) <sup>[166]</sup> expressa nas equações (1.25, 1.26) e da ligação das principais espécies mononucleares pouco solúveis em compostos poliméricos como se encontra descrito na equação (1.27).



onde “d” significa depositado, o parâmetro  $q$  corresponde ao número de monómeros,  $p$  é o número de átomos de oxigénio em cada monómero, tendo valores entre 0 e 1,5, e  $x$  corresponde ao número de moléculas de água de hidratação. Estes parâmetros dependem das condições de electrólise e da sua duração <sup>[165]</sup>. A substância representada na equação 1.27 corresponde ao hidróxido de crómio trivalente para  $p = 0$  e ao correspondente óxido quando  $p = 1,5$ . Os referidos compostos poliméricos pouco solúveis (muitas vezes cristalograficamente amorfos e substâncias coloidais) são capazes de adesão electroforética ao cátodo para formar a fase CF. Após a redução, a última fase é também transformada na sua forma electroactiva Cr(II)-OHC. Filmes contendo o óxido hidróxido de crómio formam-se porque o ião hidróxido é um ligando inorgânico que pode ser substituído, de acordo com a sua capacidade complexante, segundo a seguinte série <sup>[165]</sup>:

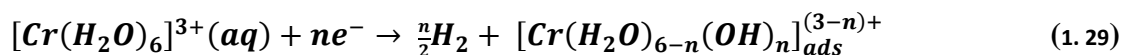


sendo capaz de se incorporar nos produtos de redução do ião crómio. Para substratos com sobrepotencial de formação de hidrogénio baixo (em que a redução do hidrogénio ocorre a valores de potenciais baixos), a potenciais suficientemente negativos, a incorporação é acelerada devido à descarga de dadores de protões  $BH^+$  presentes em solução (e muitas vezes adicionados para suprimir a hidrólise dos iões Cr(III)), como se encontra descrito na equação 1.28 <sup>[148, 149, 165]</sup>.



onde  $BH^+ = H_2O, H_3O^+, Cr^{3+}(aq)$ , etc.

Para  $Cr^{3+}(aq)$ , a reacção traduzida pela equação 1.28 toma a fórmula <sup>[121]</sup>:



onde o produto adsorvido pode passar para a solução ou ficar no eléctrodo ( $n = 3$ ). A reacção traduzida pela equação 1.29 junto com uma apreciável hidrólise de  $Cr^{3+}(aq)$



(equações 1.25 e 1.26) aceleram as condições de prepolarização que levam à síntese do Cr(III)-OHC<sup>[165]</sup>.

Estudando a especiação dos radionuclídeos de Cr(III) presentes em soluções com concentrações entre  $10^{-2}$  e  $10^{-6}$  M e considerando intervalos de pH entre 1 e 12, Davydov et al.<sup>[166]</sup> verificaram que, para a concentração de  $10^{-6}$  M e pH entre 1,0 e 4,4, o Cr(III) existe em solução como uma espécie monomérica e para valores de pH > 4,4, o Cr(III) encontra-se sob a forma de cátions hidratados  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Para valores de pH superiores a 3,4 ocorre a hidrólise do cátion Cr(III) dando origem à formação de hidroxocomplexos mononucleares de  $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ . Quando a concentração de Cr(III) excede  $1 \times 10^{-4}$  M, formam-se, a partir da hidrólise de Cr(III), hidroxocomplexos polinucleares, mais propriamente hidroxocomplexos binucleares  $\text{Cr}_2(\text{OH})_p$ .

Os diagramas de Pourbaix do crômio a 25 °C com concentrações do metal de  $10^{-6}$  M e  $10^{-8}$  M estão representados na Fig. 1.5<sup>[167]</sup>.

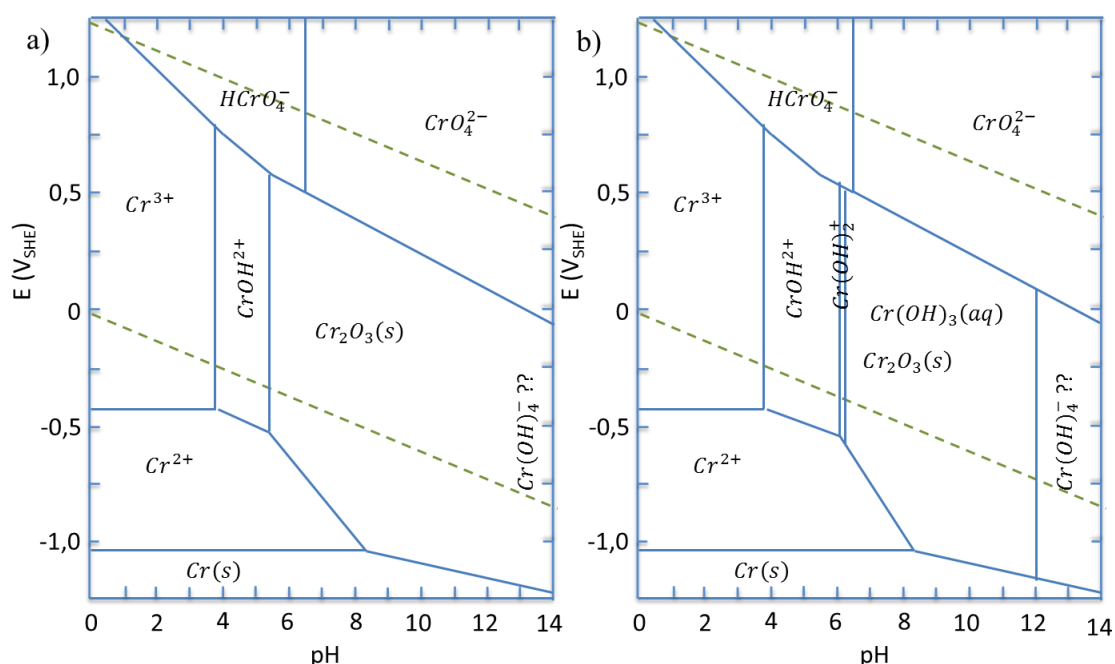
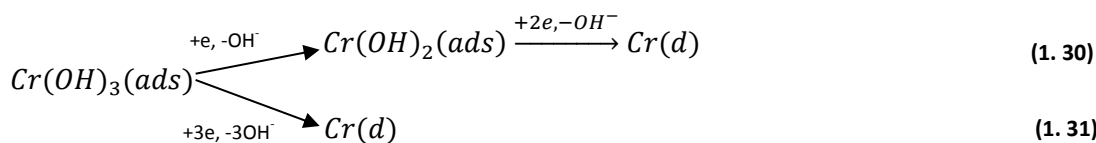


Fig. 1.5– Diagramas de Pourbaix do crômio em função do pH e do potencial à temperatura de 25 °C, para a)  $[\text{Cr}] = 10^{-6}$  M e b)  $[\text{Cr}] = 10^{-8}$  M<sup>[167]</sup>.

A influência da quantidade de água na redução de Cr(III) a partir de complexos  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{3-n}$ , em soluções contendo LiCl, foi estudada por Korshunov et al.<sup>[148]</sup>, que revelou um deslocamento de 220 mV do potencial de redução de  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  para valores mais positivos quando o número de moléculas de água livre diminui. Este estudo revela que as curvas de polarização sofrem deformação a partir de valores de potencial

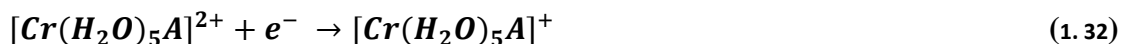
mais negativos que -1 V pois, aliado às reacções de redução do Cr(III), pode ocorrer ainda a redução de diferentes dadores de protões ( $BH^+$ ), como descrito na equação 1.28. Os polímeros que poderão resultar destas reacções bloqueiam o eléctrodo, dificultando a deposição do crómio. O processo de polimerização envolve estágios de difusão e formação de átomos de crómio aglomerados e conglomeração dos agregados, após o que se forma a fase microcristalina electricamente inactiva<sup>[148]</sup>.

Da análise das curvas polarográficas obtidas na literatura<sup>[165]</sup> observa-se que a determinação das coordenadas exactas da curva correspondente à reacção descrita na equação 1.22 é complicada por uma ampla dispersão de dados de referência relativos ao potencial de meia onda desta reacção. Um estudo mais detalhado da informação obtida sugere que o pH da solução é o factor que determina a posição desta curva, relativamente ao potencial. A dependência do  $E_{1/2}$  em função deste pH sugere que a redução do Cr é consequência não só da redução de aqua-complexos de Cr(II) mas também da redução de hidroxio complexos de Cr(III) adsorvidos na superfície, formados nas reacções representadas nas equações 1.25, 1.26, 1.28 e 1.29, podendo ocorrer diferentes processos como os traduzidos pelas equações 1.30 e 1.31:



A incorporação de iões hidróxido em aquo complexos compostos por catiões multi-carregados aumenta consideravelmente a mobilidade das moléculas de água coordenadas e favorece a redução das estruturas de oxo-hidroxio complexos pelo mecanismo de esfera interno (inner-sphere) (a intensidade de corrente aumenta). Considerando as espécies de crómio que possam estar presentes nos banhos de Cr(III), este efeito deve tornar-se mais importante segundo a ordem  $[\text{C(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ ;  $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_{6-n}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$  e  $\text{Cr(OH)}_3(\text{ads})$ .

O mecanismo de reacção proposto por Song e Chin<sup>[126]</sup> para explicar a baixa eficiência de corrente da reacção  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  assume que a dissociação do complexo  $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_5\text{A}]^+$  (onde A poderá ser o anião formiato ou acetato) é o “caminho” preferencial (equação 1.32, 1.33 e 1.34). Para além disto, consideram que o complexo  $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_5]^{2+}$  formado é electroquimicamente inactivo, não sofrendo redução posteriormente.



A última hipótese, pouco sustentada, poderá ser substituída pelo conceito de síntese de Cr(z+)-OHC para formar a barreira que previne a “chegada” de catiões Cr(III) perto do eléctrodo<sup>[165]</sup>.

Alguns investigadores consideram que os iões Cr(II) afectam consideravelmente a deposição de crómio metálico, catalisando a troca de ligandos dos complexos de Cr(III) cineticamente inertes. Aumentando a quantidade acumulada destes iões na solução provoca um aumento na eficiência da corrente pela aceleração dos processos de troca no cátodo para complexos de Cr(III) mais reactivos. É proposto que a etapa de rearranjo dos complexos de Cr(II), junto ao eléctrodo é o passo lento do mecanismo<sup>[142]</sup>.

Agnés Rousseau e Patrick Benaben<sup>[168]</sup> observaram que nos filmes de crómio depositados a partir de banhos de Cr(III) o crescimento da espessura destes diminui de 3,5 µm/min após 5 minutos para 2,2 µm/min após 20 minutos, sem que se observe qualquer problema relativo ao tempo de vida do banho. De facto o que eles verificaram é que, utilizando uma superfície de cátodo nova, o valor inicial de deposição é sempre igual a 3,5 µm/min. São consideradas várias hipóteses para explicar este fenómeno, a primeira considera que o processo pode ocorrer na camada de difusão (por exemplo com a formação de complexos de crómio ou espécies orgânicas). De facto, estes autores verificaram que existe a libertação de hidrogénio, à superfície do eléctrodo, assim o pH aumenta na camada de difusão, podendo ocorrer a formação de polímeros de crómio trivalente. A concentração de crómio (III) livre diminui progressivamente já que alguns dos complexos formados não sofrem redução. Como resultado deste processo observa-se uma diminuição na taxa de deposição. Para se confirmar se esta hipótese poderia ocorrer, a superfície do eléctrodo foi regenerada de várias formas, tendo os autores concluído que o processo responsável pela diminuição da taxa de deposição do crómio não ocorre na camada de difusão. Assim a segunda hipótese considerada foi a de que o fenómeno poderia ocorrer na superfície do eléctrodo, podendo a superfície deste ser desactivada por adsorção de espécies como hidrogénio ou complexos, formando uma camada não condutora. De facto a redução de protões pode levar não só à libertação de hidrogénio, mas também à adsorção de iões de hidrogénio, que por sua vez diminuem os sítios activos na superfície do eléctrodo

impedindo a electrocristalização do crómio. Para além deste facto existem tensioactivos no banho que também podem ser adsorvidos. As tentativas de reactivar a superfície, não produziram melhoras no processo de electrodeposição, concluindo, novamente, que não seria na superfície do eléctrodo que estaria na origem do decréscimo da deposição. Assim se o problema não se encontra na camada de difusão, nem na superfície do eléctrodo restava apenas estudar o próprio depósito. Observaram que de facto existe um crescimento nodular do depósito de crómio, mais acentuado na periferia do eléctrodo, onde as partículas depositadas são maiores devido à maior densidade de corrente. Assim a formação de dendrites na periferia pode levar a um aumento significativo da superfície, isto é, a uma diminuição da densidade de corrente e por consequência à diminuição da taxa de deposição do crómio.

Em meio aquoso, as propriedades ácidas do Cr(III) determinam se são as moléculas de água ou os grupos hidroxilos a ocupar os sítios de coordenação a um dado pH; espécies com grupos  $\text{OH}^-$  podem dar origem a complexos polinucleares que polimerizam<sup>[155]</sup>. Por outro lado a reacção de transferência electrónica pode ocorrer através de diferentes mecanismos dependendo do material de eléctrodo e dos ligandos presentes no complexo. Um mecanismo de esfera externa (“outer-sphere”) tem sido proposto para a redução de  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  enquanto que para a redução de um número de iões do tipo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$  ou  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^+$  ( $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{CNS}^-, \text{I}^-$ , etc) o mecanismo deverá ocorrer via esfera interna (“inner-sphere”)<sup>[115, 139, 147, 155]</sup>. Quando a reacção ocorre via um mecanismo de esfera interna observa-se um melhoramento na taxa de redução, que poderá ser explicado pela ligação do ligando X à superfície do eléctrodo, penetrando no plano de Helmholtz externo, actuando como uma ponte entre o eléctrodo e os iões de Cr(III)<sup>[147, 155]</sup>. Isto dá indicação que a superfície do eléctrodo influencia grandemente a energia do processo<sup>[155]</sup>. Por outro lado a literatura revela que o mecanismo de transferência electrónica em duas soluções de electrólito diferentes, uma composta por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e outra por  $\text{HCl}$ , diferem significativamente. Na primeira ocorre a redução do complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , enquanto que no electrólito com  $\text{HCl}$  os complexos possivelmente a serem reduzidos serão o  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  ou o  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ , cujo mecanismo de redução ocorre via um mecanismo de esfera interna<sup>[147, 169]</sup>, como já foi referido anteriormente. A redução lenta do Cr(III) a Cr(II) no electrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  poderá ser interpretada da seguinte forma. A configuração dos electrões e dos ligandos do complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  difere significativamente do  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Para o primeiro, os 3 electrões d do Cr(III) estão

uniformemente distribuídos pelas orbitais  $t_{2g}$  com energias equivalentes, resultando num complexo com uma estrutura octaédrica bastante estável e em que é difícil a substituição dos ligandos. Ao contrário, os 4 electrões d do Cr(II) no complexo  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  estão localizados separadamente em orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$ , com diferentes níveis de energia, provocando distorções à estrutura octaédrica normal e tornando a substituição do ligando mais fácil. Quando o Cr(III) é reduzido a Cr(II), um electrão das orbitais  $t_{2g}$  tem que ultrapassar a barreira de energia e ser excitado para as orbitais  $e_g$ . Estas alterações substanciais na configuração do electrão e do ligando durante a redução do Cr(III) a Cr(II) pode retardar significativamente a velocidade de transferência de carga, como se pode ver no esquema da Fig. 1. 6 <sup>[147]</sup>.

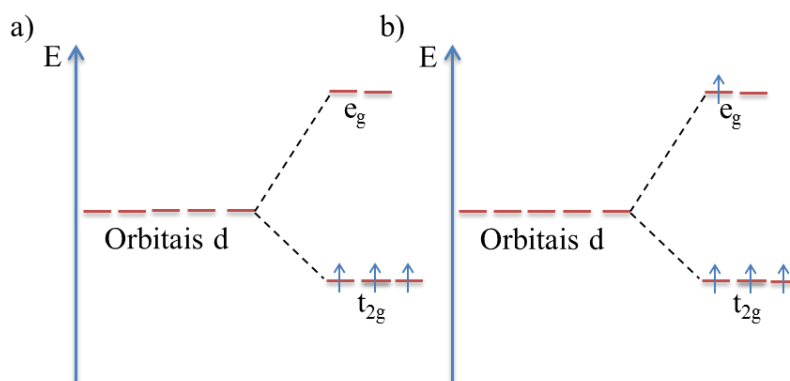
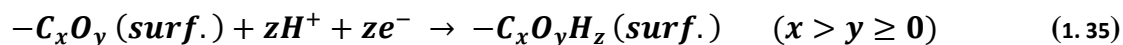


Fig. 1. 6 – Esquema representativo da distribuição dos electrões pelo diagrama de energias para a)  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  - estrutura octaédrica; b)  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  - estrutura octaédrica distorcida.

O estudo de acumulação electroquímica de Cr(II) em eléctrodo de carbono vítreo, a partir de duas soluções aquosas de Cr(III) diferentes, uma de ácido sulfúrico e outra de ácido clorídrico, revelou que no intervalo de potencial entre -0,8 V a 0,8 V (vs SCE) não ocorre a formação de Cr(II) em extensão significativa, sendo a reacção electroquímica essencialmente um processo de superfície, de adsorção e desadsorção de protões, sem que ocorra a redução do hidrogénio, podendo traduzir-se segundo a reacção <sup>[147]</sup>:



onde  $C_xO_y$  representa o composto orgânico adsorvido nos eléctrodos de carbono vítreo.

A potenciais mais negativos que -0,8 V (eléctrodo de referência SCE) ocorrem simultaneamente a redução do hidrogénio e do Cr(III). No intervalo entre -0,8 e -1,2 V vs SCE a redução do Cr(III) é controlada principalmente por transferência de carga (e não tanto por transferência de massa). O estudo revela ainda que o mecanismo de transferência electrónica nas duas soluções de electrólito,  $H_2SO_4$  e  $HCl$ , são diferentes.

O revés dos processos realizados em meio aquoso é que têm de ser realizados em meios bastante ácidos, para que o pH na camada de difusão junto ao cátodo não sofra um aumento significativo durante a reacção. A valores de pH elevados é inevitável a formação e precipitação de hidróxidos de crómio, o que impede o crescimento do depósito<sup>[154, 161]</sup>.

Existem vários métodos para melhorar as propriedades dos depósitos de crómio a partir de banhos aquosos de Cr(III), dos quais se destacam a:

- utilização de materiais de cátodo em que a libertação do hidrogénio não seja tão acentuada<sup>[147]</sup>;
- utilização de agentes complexantes e aditivos<sup>[115, 125, 126, 151, 152, 154, 161, 170, 171]</sup>;
- codeposição com outros metais como molibdénio, tungsténio, vanádio, níquel<sup>[172-175]</sup>, ferro<sup>[162]</sup>.

Os aqua-complexos  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  são reduzidos a um potencial bastante elevado, onde a libertação do hidrogénio acontece em grande escala (já que esta reacção ocorre a 0,4 V mais positivos que a redução de Cr(III)<sup>[147]</sup>), o que impede que se atinjam correntes substancialmente elevadas e depósitos de elevada qualidade<sup>[115, 117, 162, 163]</sup>. Para se evitar o domínio desta reacção lateral (libertação de hidrogénio) sobre os processos catódicos, os materiais de cátodo deverão possuir, relativamente à evolução do hidrogénio, uma pequena corrente de permuta e/ou um coeficiente de Tafel elevado. Infelizmente os materiais com maior sobrepotencial de hidrogénio (Pb, Cd, e Hg) são também bastante tóxicos.

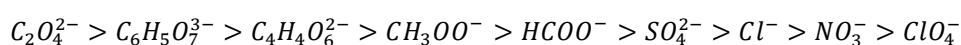
Os eléctrodos de carbono possuem condutividade eléctrica e estabilidade química adequadas, juntamente com um sobrepotencial de hidrogénio relativamente elevado<sup>[147]</sup>. A possível causa para explicar a redução lenta dos protões ( $\text{H}_2$ ) em eléctrodos de carbono vítreo é avançada por Yin et. al<sup>[147]</sup>, e baseia-se na estabilidade relativa das ligações entre oxigénio-hidrogénio e/ou carbono-hidrogénio. Uma vez que as ligações O-H e/ou C-H são estabelecidas na superfície do eléctrodo nos estágios iniciais do processo de redução, como descrito pela reacção descrita pela equação 1.35, é necessário uma maior energia de activação catódica para quebrar as ligações e libertar moléculas  $\text{H}_2$ .

De modo a melhorar a qualidade do depósito obtido podem ser utilizados agentes complexantes (ácido fórmico, ureia, acetato, glicina, ect) para desestabilizar o forte complexo de hexa-aquo crómio(III). Um facto importante é que as soluções compostas com estes agentes complexantes e com iões de Cr(III) são estáveis, pois o Cr(III) não oxida compostos orgânicos. As moléculas de água coordenadas, os grupos  $\text{OH}^-$  ou outros

ligandos podem ser substituídos por aniões em solução. Aniões que penetrem facilmente na esfera de co-ordenação e substituam os grupos OH<sup>-</sup> podem efectivamente prevenir a formação de compostos onde os átomos de crómio estão ligados por grupos OH<sup>-</sup> (compostos tipo óleo) ou oxo-hidroxo complexos (OHC). Alguns ligandos orgânicos influenciam a taxa de deposição e a qualidade dos revestimentos devido à formação de complexos activos de Cr(III)<sup>[115, 125, 131]</sup>.

É possível que uma forma de aumentar a redução de iões Cr(III) seja substituir as moléculas de água na esfera de coordenação interna por ligandos polidentados. Ligandos bidentados como iões oxalato, que representam um sistema contínuo de ligações  $\pi$  conjugadas, são conhecidos por substituírem moléculas de água da esfera de coordenação interna de aqua-complexos de crómio. Estes ligandos podem acelerar a troca de iões, em fase homogénea, até duas ordens de grandeza quando comparados com ligandos monodentados, devido ao mecanismo de esfera interno envolvido. De facto foi descoberto que, utilizando o oxalato de sódio como agente complexante, se obtém um electrólito simples de sulfato de crómio(III) com comportamento estável, em meio ácido (valores de pH entre 1,1 e 2,1), obtendo-se depósitos de estrutura amorfa na superfície do eléctrodo<sup>[152, 154]</sup>. Outra forma de melhorar a qualidade dos depósitos é utilizar nos banhos de Cr(III) agentes complexantes como glicina<sup>[135, 162]</sup>, ácido fórmico<sup>[153]</sup>, formato<sup>[125, 126, 151]</sup>, ácido oxálico<sup>[152]</sup>, oxalato<sup>[150, 152]</sup>, ácido acético, ácido malónico<sup>[161]</sup>, ureia<sup>[156, 157]</sup>, entre outros, obtendo-se revestimentos, por vezes amorfos e/ou em multicamadas, de crómio, como Cr-P (crómio-fósforo)<sup>[113, 161]</sup>, Cr-C (crómio-carbono)<sup>[154, 156, 171, 176]</sup>, Cr-WC (crómio-carboneto tungsténio)<sup>[177]</sup>, Cr-Ni (crómio-Níquel)<sup>[157]</sup>, Cr-Co (crómio-cobalto)<sup>[178]</sup>. Para além de agentes complexantes, por vezes a adição de aditivos como polímeros melhoram determinadas propriedades dos revestimentos, como uma maior adesão à superfície do substrato, ausência de fissuras no filme depositado, e com espessuras que podem chegar a algumas dezenas de micrometro<sup>[170]</sup>. Estes revestimentos poderão tornar-se cristalinos se sujeitos a uma densidade de corrente bastante elevada, na ordem dos 27,5 A.dm<sup>-2</sup> (no caso de banhos de Cr(III) contendo ácido fórmico e para depósitos intermédios de Cr-C)<sup>[171]</sup>.

A tendência de coordenação dos aniões determina a sua capacidade de substituir grupos coordenados nos complexos de crómio, segundo a ordem<sup>[109]</sup>:



Na Tabela 1. 8 estão sistematizadas as possíveis causas encontradas na literatura para as baixas taxas de deposição de crómio metálico a partir de banhos de crómio (III):

**Tabela 1. 8 – Resumo de causas possíveis para a obtenção de taxas de deposição de crómio baixas a partir de soluções aquosas de Cr(III).**

Meio	Formação na superfície do substrato	Segundo:	Ref
<b>pH = 2</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Libertação de <math>H_2</math> juntamente com a redução de <math>[Cr(H_2O)_6]^{3+}</math></li> </ul>	$H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-$	[126, 149]
<b>CrCl<sub>3</sub> pH &gt; 2</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Complexo inerte: <math>[Cr(H_2O)_5]^{2+}</math></li> </ul>	$\begin{aligned} &[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} \xrightarrow{+e^-} [Cr(H_2O)_5]^{2+} + Cl^- \\ &[Cr(H_2O)_5A]^{2+} \xrightarrow{+e^-} [Cr(H_2O)_5A]^+ \xrightarrow{+2e^-} Cr + A^- \\ &[Cr(H_2O)_5A]^{2+} \xrightarrow{+e^-} [Cr(H_2O)_5A]^+ \xrightarrow{+3e^-, -3OH^-} [Cr(H_2O)_5]^{2+} + A^- \end{aligned}$	[126]
<b>pH &gt; 3</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Espécie dimérica <math>[(H_2O)_4Cr(OH)(OH)Cr(H_2O)_4]^{4+}</math> e <math>[Cr(H_2O)_6]^{3+}</math></li> </ul>		[149, 166]
<b>Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (3,5 &lt; pH &lt; 4,4)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Espécies oligoméricas de Cr(III) muito estável</li> <li>Complexo dimérico <math>[(H_2O)_3Cr(\mu - OH)(\mu - SO_4)Cr(H_2O)_3]^{2+}</math></li> </ul>		[125, 151]
<b>Alcalino e/ou pH &gt; 4</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>De um filme composto por um complexo com o anião <math>OH^-</math> ou filme catódico composto por oxo-hidroxo complexos de uma mistura de iões Cr(III) e Cr(II)</li> </ul>	$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$	[109,
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Oxo-hidroxo complexos mononucleares do tipo <math>[Cr(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{3-n}</math></li> </ul>	$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \xrightleftharpoons[+nH_2O]{+nH_2O} [Cr(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{(3-n)+} + nH_3O^+ ; n = 1,2$	121, 125, 149, 165]
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Oxo-hidroxo complexos polinucleares do tipo <math>\{[CrO_p(OH)_{3-2p}]_q \cdot xH_2O\}_{ads}</math></li> </ul>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Precipitado <math>Cr_2O_3 \cdot xH_2O</math> ou <math>Cr(OH)_3</math></li> </ul>	$\begin{aligned} &[Cr(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H_2O \rightarrow \{[Cr(H_2O)_3(OH)_3] \rightarrow Cr(OH)_3(pt) + 3H_2O\} \\ &\quad + H_3O^+ ; n = 3 \\ &[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3(s) + Cl^- + 5H_2O \end{aligned}$	[121, 126, 165]
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rearranjo dos complexos de Cr(II) como passo lento, sendo que estes iões catalizam a troca de ligandos nos complexos de Cr(III) inertes para formar complexos mais reactivos</li> </ul>		[142]
	Formação de dendrites na periferia do substrato		[168]

\*A representa um anião formiato ou acetato



## 1.2.2 Electroquímica do Cr(III) em soluções não aquosas

### 1.2.2.1 Electroquímica do Cr(III) em sais fundidos ou líquidos iônicos a elevadas temperaturas ( $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

A electrodeposição do crómio a partir de banhos aquosos tem sido realizada a uma escala comercial há mais de 100 anos<sup>[17]</sup>. O crómio é o único metal refractário que pode ser obtido através de soluções aquosas, e este é o processo que tem sido seguido durante todos estes anos, obtendo-se depósitos a partir de iões de Cr(III)<sup>[16, 179]</sup>. Uma vez que, em meios aquosos o crómio é depositado em simultâneo com a libertação de hidrogénio, o resultado é uma eficiência de corrente baixa e revestimentos que não respondem a requisitos de protecção e engenharia necessárias em aplicações tecnológicas exigentes, como a resistência ao desgaste e à corrosão, entre outros. A formação de óxidos ou hidróxidos no depósito e na interface do substrato também dificulta e degrada o desempenho dos revestimentos<sup>[17]</sup>. Assim têm sido realizadas várias tentativas para depositar crómio a partir de banhos não-aquosos de Cr(III), incluindo solventes orgânicos e sais fundidos<sup>[17, 179, 180]</sup>. Nestes solventes a presença de gases de hidrogénio e/ou oxigénio pode ser completamente evitada o que permite obter depósitos de crómio metálico puros e mais aderentes devido à maior taxa de difusão, que é possível a elevadas temperaturas ( $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>[16, 20, 179, 181, 182]</sup>.

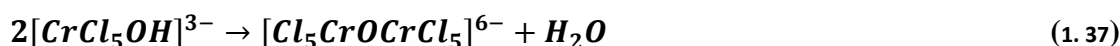
Como outros metais refractários, o crómio pode ser electrodepositado através de sais fundidos contendo uma mistura de fluoretos, cloretos, brometos, tendo sido realizados vários estudos neste sentido<sup>[17, 179, 183]</sup>. Os depósitos obtidos com sais fundidos de fluoretos apresentam resistência a choques térmicos<sup>[16]</sup> contudo, o meio contendo fluoretos necessita de temperaturas acima dos  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo estes solventes bastante corrosivos e contaminantes, por isso dá-se preferência aos sais fundidos compostos por brometos e cloretos que ainda possuem a vantagem de apresentarem uma química bastante mais simples na presença de Cr(III) e Cr(II), obtendo-se bons depósitos através destes solventes<sup>[180]</sup>. Estudos espectroscópicos mostraram que os iões de Cr(III) estão presentes nos sais fundidos de cloreto (e brometo) de metais alcalinos como complexos octaédricos do tipo  $[\text{CrX}_6]^{3-}$ . Nos mesmos estudos relativamente a iões de crómio (II), não se conseguiu encontrar a sua configuração contudo, para estes iões, tem sido sugerido que apresentam geometria tetraédrica distorcida. Em sais fundidos de cloreto ou brometo os iões de Cr(II) são rapidamente reduzidos<sup>[180]</sup>.

Nos sais fundidos também são identificados dois passos para a electrodeposição de crómio metálico a partir de Cr(III). No primeiro ocorre a redução a Cr(II) e posteriormente a redução a Cr(0)<sup>[19, 181, 184, 185]</sup>.

Alguns autores estudaram a influência da humidade, do oxigénio e de iões fluoreto no processo de electrodeposição<sup>[180, 183, 186]</sup>. A sensibilidade dos iões de crómio (III) e (II) à humidade e ao oxigénio é de extrema importância. Laitinen et al. mostraram que quando os sais fundidos contendo Cr(III) são expostos à humidade de uma solução de ácido clorídrico, ocorre a formação de clorohidroxo complexos<sup>[186]</sup>:



O acoplamento subsequente dos iões  $[CrCl_5OH]^{3-}$  para formar um composto com pontes de oxigénio parece ocorrer de um modo irreversível e levar à formação de um composto insolúvel ( $[Cl_5CrOCrCl_5]^{6-}$ ), segundo<sup>[180, 186]</sup>:



Apesar destas reacções não serem um problema directo nos banhos de Cr(II), é sabido que estas espécies são sensíveis ao oxigénio, podendo ocorrer a seguinte reacção de oxidação, que dá origem a cloreto de crómio (III) e  $Cr_2O_3$ <sup>[180, 186]</sup>:



Assim de acordo com Laitinen et al. a sensibilidade dos electrólitos de Cr(II) ao oxigénio e à humidade assegura a formação de  $Cr_2O_3$  podendo ocorrer oclusões de óxido nos depósitos de crómio<sup>[180, 186]</sup>. Apesar de Benslimane ter observado a presença de oxigénio no sal fundido, ele verificou que este tem uma influência benéfica na estrutura do depósito, sem no entanto explicar tal observação<sup>[181]</sup>. A adição de fluoretos tem um pequeno efeito nos potenciais de redução dos iões de crómio, mas não apresentam efeito significativo na resposta electroquímica do sistema<sup>[181]</sup>.

Lantelme et al. caracterizaram exaustivamente as propriedades electroquímicas do  $CrCl_2$  e do  $CrCl_3$  no sal fundido  $LiCl + KCl$ , indicando a reversibilidade da redução Cr(III)/Cr(II) e a adsorção de espécies de Cr(II) na superfície do eléctrodo, cuja redução posterior é lenta e ocorre simultaneamente com a redução dos iões de Cr(II) existentes na solução<sup>[20, 187]</sup>. Observações similares foram reportadas por outros autores<sup>[181, 184, 185, 188]</sup>. Cho e Koroda utilizaram a cronoamperometria para estudar a redução de iões Cr(III) no sal fundido de  $NaCl + KCl$ , entre 700 e 800 °C e chegaram à conclusão que a redução de Cr(III) a Cr(II) é rápida e a segunda redução (Cr(II) a Cr(0)) é irreversível, observação esta

também verificada por outros autores<sup>[16, 181, 185]</sup>. Na literatura é referido ainda que esta segunda redução envolve complexos de crómio mono e dinucleares<sup>[185]</sup>.

White et al. verificaram que a adsorção de espécies de crómio não é um factor significativo na electrodeposição de crómio nos substratos de ouro, platina e níquel, desde que o líquido não entre em contacto com humidade e oxigénio<sup>[180]</sup>. Parte desta observação foi confirmada por Cotarta et al., verificando que a adsorção de espécies de Cr(II) na superfície do eléctrodo de ouro apenas ocorre quando este é previamente imerso no electrólito durante algumas horas. Contrariamente, quando o eléctrodo é previamente limpo e feita a medição logo após a sua imersão no electrólito não é observada a ocorrência deste fenómeno. Deste modo estes autores referem que a adsorção de espécies de Cr(II), os parâmetros cinéticos do par Cr(II)/Cr(0) e o fenómeno de cristalização dependem da natureza do substrato e do equilíbrio da interface substrato-electrólito ser atingido ou não<sup>[181]</sup>. Eles mostraram ainda que a nucleação de crómio ocorre durante a redução de iões de Cr(II)<sup>[181]</sup>.

Os complexos de Cr(III) possuem geometria de coordenação octaédrica simétrica, enquanto que os complexos de Cr(II) possuem geometria octaédrica distorcida, nos sais fundidos de tiocianato. A coordenação dos complexos tem um efeito elevado no mecanismo segundo o qual ocorre a redução e, por esta razão Potter e Schiffrin<sup>[17]</sup> estudaram o comportamento electroquímico do Cr(III) no sal fundido de tiocianato de potássio, verificando alterações de comportamento após a substituição do tiocianato por um ligando mais forte como o cianeto, concluindo que existem dois efeitos: os potenciais são deslocados para valores mais negativos, à medida que se aumenta a concentração de cianeto e aparentemente existe mais do que um tipo de complexos<sup>[17]</sup>. A substituição parcial do ligando SCN<sup>-</sup> por CN<sup>-</sup> não alterou a formação de Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> como resultado da redução de iões de Cr(II), mas para concentrações bastante elevadas de CN<sup>-</sup>, a redução dos iões Cr(III) é deslocada para potenciais que se encontram fora da janela de potencial do sal fundido. Não é possível obter depósito metálico de crómio a partir do sal fundido devido à electroactividade dos ligandos envolvidos, cuja redução resulta na formação de sulfureto<sup>[17]</sup>.

Bailey e Yoko estudaram a electrodeposição de crómio utilizando o FLINAK (sal fundido de LiF-NaF-KF) no intervalo de temperaturas de 600 a 1000 °C, a partir de iões de Cr(III) (K<sub>3</sub>CrF<sub>6</sub>). Neste solvente, o processo envolve dois passos consecutivos  $Cr(III) \rightarrow Cr(II) \rightarrow Cr(0)$ , sendo que este segundo passo é particularmente lento. De acordo com a

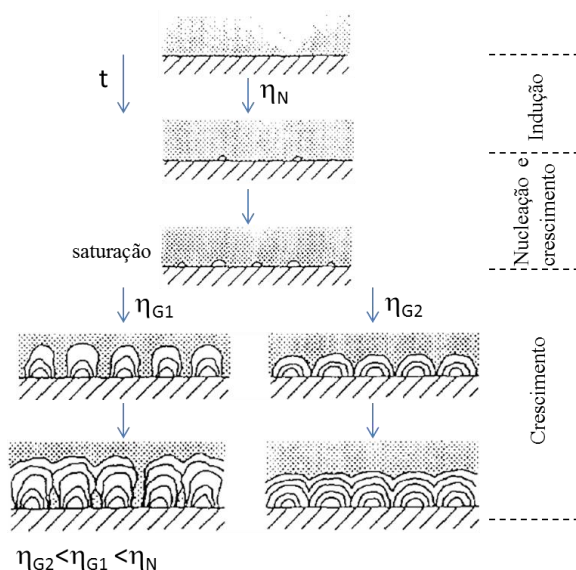
electroquímica do Cr(III) em FLINAK, o produto da primeira redução é insolúvel a temperaturas inferiores a 850 °C, podendo ser  $\text{CrF}_2$  ou um composto mais complexo formando-se um composto na forma de dendrites<sup>[12]</sup>. Para temperaturas superiores a 870 °C obtém-se um depósito liso. Por sua vez, Martinez et al. analisaram o comportamento de iões de crómio no sal fundido composto pela mistura  $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$  comparando-o com o sal fundido de  $\text{LiCl} + \text{KCl}$ . Enquanto na primeira mistura não foi observado o fenómeno de nucleação do crómio metálico (nem a adsorção de iões Cr(II)), na segunda este processo controla a deposição, principalmente em substratos de carbono vítreo<sup>[16]</sup>.

Hussey et al. sugerem que o processo de electrodeposição é controlado pela velocidade de nucleação do crómio no substrato<sup>[181, 184, 188]</sup>. Na literatura é sugerido que a nucleação é progressiva no substrato de tungsténio<sup>[179]</sup>, sendo instantânea nos substratos de ouro, platina e níquel<sup>[180]</sup>.

O estudo do crescimento electroquímico de depósitos de crómio a potencial constante a partir do  $\text{CrCl}_2$  dissolvido no sal fundido  $\text{LiCl-KCl}$  foi realizado por Vargas e Inman<sup>[179]</sup>. Os estágios iniciais da electrocristalização do crómio no referido sistema envolvem nucleação tridimensional. Por um lado, o número de núcleos atinge a saturação muito antes de se atingir a cobertura completa da superfície do eléctrodo e a quantidade de núcleos final é dependente da concentração de iões Cr(II) presentes em solução e do potencial aplicado. Por outro lado a redução destes iões parece ser controlada por difusão, como ocorre muitas vezes em reacções de eléctrodo nos sais fundidos. A electrodeposição potencioestática de crómio leva à deposição de crómio puro, mas numa forma que não é adequada para os fins de protecção, uma vez que ocorre a formação de dendrites aliada a uma taxa de cobertura da superfície baixa. Estas limitações podem ser superadas pela utilização sequencial de um pulso de potencial catódico elevado, para se obter uma boa cobertura inicial, seguido de electrodeposição a sobrepotenciais baixos, para se minimizar a formação de dendrites. A potenciais muito catódicos a maior saturação dos núcleos dá origem a uma melhor cobertura inicial da superfície. Contudo, no caso do crómio, à medida que o potencial aumenta a corrente torna-se controlada por difusão atingindo uma corrente limite. Este facto, em conjunto com o crescimento inicial de ilhas cria condições óptimas para o desenvolvimento de depósitos dendríticos. Os núcleos iniciais que começam o seu crescimento com a corrente controlada por difusão hemisférica desenvolvem-se preferencialmente na direcção do seio da solução, que é o maior

fornecedor de iões Cr(II), ao mesmo tempo o crescimento horizontal dos núcleos é inibido com a diminuição da concentração dos iões Cr(II) na interface núcleo/sal fundido<sup>[179]</sup>.

A electrodeposição a potenciais mais baixos é preferível, pois ocorre ainda longe da corrente limite, o que faz com que a difusão não seja tão importante, podendo ser evitada, ou pelo menos retardada, a formação de dendrites. Contudo como os potenciais são mais baixos, não se obtém um grau de cobertura inicial da superfície tão bom, a distância entre os núcleos é demasiado grande e o depósito não atinge uma estrutura contínua/compacta. Não existe maneira de evitar estas duas limitações, quer a formação de dendrites a potenciais elevados, quer a baixa taxa de cobertura a potenciais mais reduzidos<sup>[179]</sup>. Para colmatar estas dificuldades, Vargas e Inman propuseram a aplicação de um sobrepotencial inicial elevado ( $\eta_N$ ), durante um tempo ( $t_N$ ), baixando posteriormente o sobrepotencial para valores mais reduzidos ( $\eta_G$ ). Deste modo consegue-se uma boa cobertura inicial da superfície cujos núcleos irão posteriormente crescer atingindo-se a espessura desejada pela aplicação de um sobrepotencial mais reduzido, sem que ocorra a formação de dendrites<sup>[179]</sup>. Por um lado os núcleos que crescem controlados por difusão hemisférica, a um sobrepotencial,  $\eta_{G1}$ , desenvolvem-se preferencialmente em direcção ao seio do sal fundido que é um bom fornecedor de iões de Cr(II), por outro lado a um sobrepotencial mais baixo ( $\eta_{G2} < \eta_{G1}$ ) a camada de difusão em torno de cada núcleo é estacionária ou cresce muito lentamente, ocorrendo o crescimento dos núcleos em todas as direcções, como se mostra na Fig. 1. 7<sup>[179]</sup>.



**Fig. 1. 7 – Esquema representativo da evolução morfológica dos depósitos de crómio a diferentes sobrepotenciais. onde  $\eta_N$ ,  $\eta_{G1}$  e  $\eta_{G2}$  representam os potenciais aplicados, na ordem de grandeza  $\eta_N > \eta_{G1} > \eta_{G2}$ ,<sup>[179]</sup>.**

Observações similares foram registadas por Cotarta et al., em electrólitos concentrados compostos por  $\text{LiCl-KCl-CrCl}_2$ , concluindo que a estrutura dos depósitos melhorava bastante quando se procedia à aplicação de 5 a 7 pré-pulsos a intensidades de corrente mais elevadas, baixando-se posteriormente para valores mais reduzidos<sup>[20]</sup>. Os autores encontraram diferentes tamanhos de grãos e morfologias do depósito consoante o substrato utilizado e verificaram ainda que dependendo do depósito ser na superfície do eléctrodo ou em cima de material previamente depositado estes parâmetros podem variar. Para o substrato de níquel a morfologia encontrada é prismática nas partes mais fundas do depósito e quadrada nas partes mais acima, com tamanho de grão de 10  $\mu\text{m}$ ; para o molibdénio a morfologia encontrada é poliédrica com grãos entre 30 a 40  $\mu\text{m}$ . Para o aço foram realizadas experiências a diferentes velocidades, resultando ligeiras modificações na morfologia do depósito: a 0,89  $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , foram obtidos grãos poliédricos com fendas rectangulares com tamanhos entre 20 a 25  $\mu\text{m}$ ; a 2,67  $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  os grãos são prismáticos com tamanhos entre 25 – 30  $\mu\text{m}$  e à velocidade de 8,01  $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  a morfologia dos grãos é prismática, embora no fundo do depósito o tamanho dos grãos esteja entre 5 e 10  $\mu\text{m}$  e no topo seja de 20  $\mu\text{m}$ <sup>[20]</sup>. As velocidades de crescimento máximas para se obter um depósito satisfatório, tipicamente 10  $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , ainda são demasiado baixas para as aplicações industriais. No caso do aço, uma boa adesão do depósito, com espessura de 25  $\mu\text{m}$ , só foi conseguida quando a electrodeposição é levada a cabo sob uma densidade de corrente catódica moderada ( $i_c \leq 150 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )<sup>[20]</sup>.

Da análise dos dados obtidos na literatura, existem evidências de interacções nos sais fundidos contendo complexos de crómio, a possibilidade de formação de agregados de complexos (complexos polinucleares) e pode ainda ocorrer a dissociação de complexos de crómio antes da sua redução a metal<sup>[19]</sup>.

Elizarova estudou os processos de eléctrodo e os parâmetros cinéticos de redução e oxidação dos iões de  $\text{Cr(III)}$  e  $\text{Cr(II)}$  no sal fundido de  $\text{CsCl}$  com  $\text{CrCl}_3$  no substrato de GC<sup>[185]</sup>. Da análise do voltamograma cíclico concluiu que existem 3 picos de redução, um que ocorre a potenciais mais positivos, corresponde à redução dos iões de  $\text{Cr(III)}$  a  $\text{Cr(II)}$ , enquanto que os outros dois, que ocorrem a potenciais mais negativos, correspondem à redução dos iões mononucleares e dinucleares de  $\text{Cr(II)}$  a  $\text{Cr(0)}$ .

Do estudo da dependência dos potenciais de pico relativamente à temperatura do líquido a autora concluiu que à medida que se aumenta a temperatura do solvente, a

diferença entre os picos de redução e oxidação, referentes ao par Cr(III)/Cr(II), aumenta, mas este aumento não está de acordo com os valores teóricos provenientes da equação<sup>[185]</sup>:

$$n = 2,2 \frac{RT}{(E_p^A - E_p^C)F} \quad (1.39)$$

em que  $n$  corresponde ao número de electrões transferidos e  $E_p^A$  e  $E_p^C$  aos potenciais de pico anódicos e catódicos, respectivamente. A comparação entre os valores de  $\Delta E$  teóricos e os obtidos experimentalmente por Elizarova são apresentados na Tabela 1. 9.

**Tabela 1. 9 – Comparação entre os valores de  $\Delta E$  teóricos e os obtidos experimentalmente<sup>[185]</sup>.**

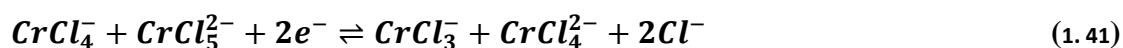
Temperatura / K	$\Delta E_{\text{teórico}}/\text{V}$	$\Delta E_{\text{experimental}}/\text{V}$
973	0,186	0,230
1023	0,196	0,257
1073	0,205	0,289

O mesmo sucede no caso do cálculo do número de electrões envolvidos na redução, pela equação:

$$n = 2,2 \frac{RT}{(E_{P/2} - E_p)F} \quad (1.40)$$

onde  $E_{P/2}$  e  $E_p$  correspondem ao potencial de meia onda e ao potencial de pico, respectivamente, referentes à reacção catódica<sup>[19, 185]</sup>. Isto significa que a reacção de redução é complexa. Para o eléctrodo de GC e para velocidades de varrimento entre 0,1 e 0,5 V.s<sup>-1</sup> os potenciais de pico (de redução e oxidação) são constantes e as intensidades de corrente são proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varrimento, indicando que o processo  $\text{Cr(III)} \rightleftharpoons \text{Cr(II)}$  é reversível e controlado por difusão. Quando a velocidade aumenta para 2,8 V.s<sup>-1</sup>, o potencial varia não linearmente com o logaritmo da velocidade de varrimento, significando que passa a ser quase-reversível, isto é, as velocidades de difusão e de transferência electrónica passam a ser comparáveis<sup>[19, 185]</sup>.

Da análise dos voltamogramas e dos picos de redução, Elizarova fez corresponder o pico mais positivo ( $R_1$ ) à redução de iões de Cr(III) a Cr(II), o pico mais negativo ( $R_3$ ) à redução de iões de Cr(II) mononucleares e ao pico intermédio ( $R_2$ ) atribuiu-o à redução de iões de Cr(II) polinucleares<sup>[185]</sup>. Foi observado que ocorre um desvio do potencial de  $R_2$  para valores mais negativos à medida que se aumenta a velocidade de varrimento. Para explicar a redução de iões de Cr(II) mononucleares ao potencial tão negativo ( $R_3$ ) refere a existência, no solvente, de iões  $\text{CrCl}_3^-$  e  $\text{CrCl}_4^{2-}$  como resultado do seguinte equilíbrio:



No caso de existir no meio excesso de iões  $\text{Cl}^-$  a espécie mononuclear será  $\text{CrCl}_4^{2-}$ . A espécie  $\text{Cr}_2\text{Cl}_7^{3-}$  surge como resultado da redução de uma espécie polinuclear, como  $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$  que se forma espontaneamente no sal fundido estudado mas que é instável e sofre dissociação na dupla camada eléctrica imediatamente antes da redução. Na primeira redução de Cr(III) a Cr(II) estas espécies são reduzidas para formar  $\text{CrCl}_3^-$  e  $\text{CrCl}_4^{2-}$ , que posteriormente se combinam no complexo  $\text{Cr}_2\text{Cl}_7^{3-}$ :



O comprimento da ligação Cr-Cl na espécie  $\text{Cr}_2\text{Cl}_7^{3-}$  é maior que na espécie  $\text{CrCl}_4^{2-}$  sendo esta última mais estável, o que faz com que o seu potencial de redução seja mais negativo. A existência das reacções representadas pelas equações 1.42 e 1.43 complicam o processo e causam discrepâncias entre os dados experimentais e os valores de  $\Delta E$  e  $n$  calculados teoricamente utilizando as equações 1.39 e 1.40<sup>[185]</sup>. Os desvios referidos anteriormente poderão ser o resultado do efeito da formação da espécie  $\text{Cr}_2\text{Cl}_7^{3-}$ <sup>[19]</sup>. Estas reacções (1.41 a 1.43) não são as únicas possíveis<sup>[19]</sup>. Os diagramas de fases dos sais fundidos de  $\text{CsCl-CrCl}_3$  e  $\text{CsCl-CrCl}_2$  revelam a existência de compostos de  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ , o que explica o surgimento da espécie polinuclear  $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ , já no caso do sal fundido  $\text{KCl-CrCl}_3$ , poderão existir compostos como  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{CrCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CrCl}_3]^-$ ,  $[\text{Cr}_2\text{Cl}_7]^{3-}$ ,  $[\text{CrCl}_4]^-$  e  $[\text{Cr}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ <sup>[19]</sup>.

Elizarova concluiu que o comprimento das ligações Cr-Cl no complexo  $\text{Cr}_2\text{Cl}_7^{3-}$  são menores que no  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6^{2-}$  sendo vantajosa a formação deste complexo<sup>[19]</sup>.

### 1.2.2.2 Electroquímica do Cr(III) em líquidos iónicos à temperatura ambiente (<100 °C) e DES

Ali et al. estudaram a electrodeposição de ligas de alumínio-crómio a partir de soluções  $\text{CrCl}_2$  em  $\text{AlCl}_3\text{-N}-(\text{cloreto de n-butilpiridínio})$ . Dependendo da densidade de corrente aplicada, do potencial e da concentração de iões Cr(II) no electrólito obtiveram ligas de alumínio-crómio com concentrações de crómio entre 0 a 94 %<sup>[189]</sup>. Surviliene et al.<sup>[134]</sup> realizaram um estudo de electrodeposição de crómio a partir do líquido iónico  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  onde referem a obtenção de um depósito de cor preta que apresenta nódulos e microfendas. Os espectros fotoelectrónicos de raio-x revelam que o depósito preto rico em

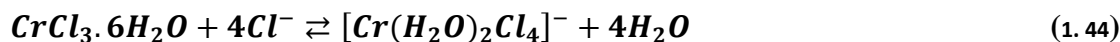


óxidos é constituído por crómio na forma da óxidos e crómio metálico, com pequenas quantidades de impurezas como fluor, boro, carbono e azoto.

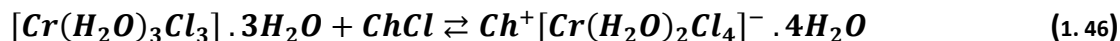
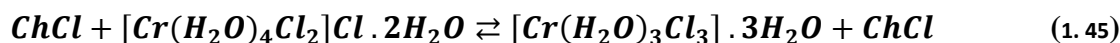
Vários estudos de electrodeposição de crómio a partir de um líquido iónico baseado em cloreto de colina e no sal de crómio hexahidratado,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram realizados por Abbott et al., produzindo um filme amorfo de cor azul pálido/verde na ausência de  $\text{LiCl}$  e um filme de crómio preto, se à solução for adicionado  $\text{LiCl}$ <sup>[190]</sup>. Num artigo mais recente os mesmos autores descrevem a electrodeposição de crómio formando um filme brilhante e duro a partir do mesmo líquido. Do estudo da temperatura de fusão da mistura cloreto de colina ( $\text{ChCl}$ ) +  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , descobriram que a composição eutética ocorre para a razão molar de 1:2 ( $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Para esta composição e à temperatura ambiente, a mistura torna-se num líquido viscoso, com coloração verde-escura. O líquido não se forma se se adicionar cloreto de crómio anidro ao cloreto de colina. O  $\text{CrCl}_3$  é insolúvel no líquido formado a partir do sal de crómio hidratado. Isto revela que as moléculas de água de hidratação do sal são vitais no controlo químico da esfera de coordenação em torno do crómio e que não se trata de uma simples solução aquosa concentrada<sup>[190]</sup>. As propriedades físicas deste líquido alteram-se significativamente com a temperatura e composição. Acima dos 65 °C observa-se uma alteração na coloração do líquido, revelando que a esfera de coordenação em torno do crómio se está a alterar. Medições termogravimétricas revelaram que as moléculas de água de hidratação são libertadas em dois passos: o primeiro começa a 85 °C, e são libertadas aproximadamente 3 moléculas de água e o segundo inicia-se a partir dos 180 °C, correspondendo à libertação das restantes 3 moléculas. As medições termogravimétricas com  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  revelaram que a primeiras três moléculas de água são libertadas à temperatura de 71 °C, valor ligeiramente superior ao do IL, indiciando que o sal de amónio quaternário afecta a esfera de coordenação em torno do crómio<sup>[190]</sup>.

A química do sal de crómio hidratado existente no DES é muito complexa e poderão existir uma grande variedade de espécies no DES. Tendo como base os equilíbrios das diversas espécies de crómio existentes em soluções aquosas (mostrados anteriormente no ponto 1.2.1) e observações dos espectros UV-Vis, da espectroscopia de massa com ionização electrospray (ESI MS) e da espectroscopia de massa com bombardeamento rápido de átomos (fast atom bombardment mass spectrometry – FAB MS), Abbott et al. sugeriram a existência, neste IL, das espécies  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  e  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ , sendo a segunda espécie a predominante no IL. A espécie  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$

não é observada em meio aquoso, pois só se forma num ambiente muito rico em cloretos, como é o caso do IL considerado<sup>[132]</sup>, pelo equilíbrio seguinte<sup>[190, 191]</sup>:



Considerando estas espécies, podem estabelecer-se os seguintes equilíbrios no IL<sup>[190]</sup>:



Estes autores não observaram evidências da presença de complexos polinucleares, embora eles possam existir como complexos muito fracos e por isso não detectáveis. Também não observaram evidências da existência da espécie  $[\text{CrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ .

Do estudo<sup>[190]</sup> electroquímico do líquido  $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (na razão molar 1:2) num eléctrodo de platina, os autores verificaram que a redução dos iões  $\text{Cr(III)}$  a  $\text{Cr(0)}$  dá-se também por dois passos consecutivos ( $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ ), para além de terem observado igualmente evidências da “passivação” do eléctrodo de platina, sendo consideradas duas hipóteses para explicar tal fenómeno. A primeira considera a precipitação de espécies de  $\text{Cr(II)}$  e a segunda, e mais provável, atribui a observação à formação de um produto insolúvel na superfície do eléctrodo resultante da reacção de espécies de  $\text{Cr(II)}$ <sup>[190]</sup>. De qualquer modo, estes autores consideram que a redução a  $\text{Cr(0)}$  ocorre ao longo desta a camada de passivação, sugerindo por isso que ela é suficiente condutora para permitir a subsequente redução dos iões de  $\text{Cr(II)}$  a  $\text{Cr(0)}$ <sup>[190]</sup>.

Diferentes valores do coeficiente de difusão foram obtidos. O primeiro,  $8,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , foi obtido considerando que a intensidade de corrente do processo anterior à passivação é controlado por difusão, sendo o coeficiente de difusão das espécies de  $\text{Cr(III)}$  (para a reacção de redução  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$ ) dado pela equação:

$$D = \frac{i}{4nFcr} \quad (1.47)$$

onde  $r$  é o raio do microeléctrodo. O segundo foi obtido através da equação de Stokes-Einstein (equação 1.11) e apresenta um valor de  $2,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

A observação de maior importância consiste no facto de não se verificar nenhuma corrente de redução devido à decomposição da água, o que sugere que as moléculas de água se encontram fortemente coordenadas e, uma vez que o meio actua como uma base fraca, os protões da água são menos ácidos do que num meio aquoso<sup>[190]</sup>.

O equilíbrio representado pela equação 1.46 desloca-se no sentido da formação de  $[Cr(H_2O)_2Cl_4]^-$  se ao DES forem adicionados cloretos, uma vez que, como foi comprovado por Abbott et al.<sup>[191]</sup> a coloração do líquido passa de verde para púrpura se o líquido  $ChCl:CrCl_3.6H_2O$  (1:2) contiver 15 m/m % de LiCl ou se, como vimos durante a realização deste trabalho, for aquecido acima dos 60 °C. Electroquimicamente, a adição de LiCl ao DES provoca uma diminuição de intensidade de corrente do pico referente à redução dos iões Cr(II) e um aumento da intensidade de corrente, referente à obtenção de Cr(0), com o aumento da concentração de LiCl e, finalmente, o surgimento de um pico de oxidação quando a percentagem de LiCl atinge os 3,15 m/m %. Abbott et al, sugerem que esta redução se deve ao facto do LiCl estabilizar as espécies de Cr(III) através da formação da espécie  $[Cr(H_2O)_2Cl_4]^-$ , evitando a formação de Cr(II)<sup>[191]</sup>. Na ausência de LiCl o depósito obtido é metálico brilhante, mas após a adição de LiCl o depósito de crómio obtido passa a ser preto mate. Esta coloração deverá ser devida ao depósito ser constituído por partículas de pequenas dimensões<sup>[191]</sup>.

Eugénio et al.<sup>[192]</sup> observaram a electrodeposição de filmes de crómio em substrato de cobre, a partir do IL [BMIM][BF<sub>4</sub>] com iões de Cr(III)<sup>[192]</sup>. Nestas condições o processo de redução dos iões Cr(III) também envolve dois passos, como referido anteriormente. O estudo da variação dos potenciais de redução com a temperatura revelaram que os picos de redução deslocam-se para valores de potencial mais positivos, observando-se igualmente um aumento das intensidades de corrente à medida que se aumenta a temperatura. Estas observações são atribuídas ao facto de a viscosidade do líquido diminuir com o aumento da temperatura, o que favorece o transporte de massa das espécies electroquimicamente activas da solução para a interface do eléctrodo. Para temperaturas superiores a 50 °C, os depósitos obtidos através deste RTIL são pretos e uniformes, amorfos e com uma estrutura granular nanométrica consistindo numa mistura de óxidos/hidróxidos de crómio e crómio metálico. O tamanho destes grãos aumenta com o aumento da temperatura do banho e com o tempo de deposição. Os filmes formados a potenciais demasiado catódicos (entre -1,8 e -2 V) não são contínuos, independentemente da temperatura e da duração da deposição. Acresce que alguns destes revestimentos revelam evidências de libertação de gás durante o processo de electrodeposição<sup>[192]</sup>.

Em trabalhos posteriores<sup>[134, 193]</sup>, Eugénio et al. estudaram a electrodeposição de filmes de crómio preto, em diferentes substratos: cobre, aço inoxidável e aço carbono, obtendo novamente uma estrutura granular de tamanho nanométrico, sendo também

composta por mistura de óxidos/hidróxidos e crómio metálico. Os estudos voltamétricos e cronoamperométricos foram realizados em GC. Estudaram a dependência da intensidade de corrente catódica com  $\nu^{1/2}$ , para o primeiro passo da redução, obtendo uma variação linear o que indica que o processo é controlado por difusão. A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico para esta redução aumenta com a velocidade de varrimento e é superior a 0,059 V, que é o valor típico para reacções reversíveis. Estes valores elevados podem ser indicação de uma elevada resistência da solução. O valor de  $|E_{pc} - E_{p/2c}|$ , em que  $E_{p/2c}$  corresponde ao potencial de meia onda catódico, também é superior a 0,059, sendo a redução de Cr(III) a Cr(II) em [BMIM][BF<sub>4</sub>] e no eléctrodo de GC um processo quasi-reversível. Apesar destes líquidos conterem uma pequena percentagem de água, proveniente do sal hidratado de crómio (CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), não é observado qualquer pico que possa ser atribuído à redução ou oxidação de moléculas de água, sugerindo que estas moléculas não se comportam como moléculas livres, estando fortemente ligadas aos iões de Cr(III) na respectiva esfera de coordenação, embora possa ocorrer a substituição de moléculas de água por iões Cl<sup>-</sup> nos complexos. Como Abbott et al., também estes autores observaram a formação de uma camada de passivação na superfície do eléctrodo, que sugeriram ser devida a compostos insolúveis de Cr(II) no substrato. Os coeficientes de difusão encontrados a partir da equação de Stokes-Einstein (equação 1.11) são da mesma ordem de grandeza dos encontrados por Abbott et al<sup>[193]</sup>.

## Bibliografia

1. Abbott, A.P., K.J. McKenzie, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 4265-4279
2. Haerens, K., E. Matthijs, A. Chmielarz, B. Van der Bruggen, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 3245-3252
3. Galasiu, R., I. Galasiu, J. Thonstad, *Electrochemistry of Molten Salts*, in *Nonaqueous Electrochemistry*. 1999, CRC Press.
4. Simka, W., D. Puszczuk, G. Nawrat, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5307-5319
5. Abbott, A.P., G. Frisch, K.S. Ryder, *Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)* 104 (2008) 21-45
6. Abbott, A.P., J.C. Barron, K.S. Ryder, D. Wilson, *Chemistry – A European Journal* 13 (2007) 6495-6501
7. Randström, S., G.B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1837-1842
8. Petkovic, M., J. Ferguson, A. Bohn, J. Trindade, I. Martins, M.B. Carvalho, M.C. Leitaó, C. Rodrigues, H. Garcia, R. Ferreira, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, C. Silva Pereira, *Green Chemistry* 11 (2009) 889-894
9. Endres, F., *ChemPhysChem* 3 (2002) 144-154
10. Forsyth, S.A., J.M. Pringle, D.R. MacFarlane, *Australian Journal of Chemistry* 57 (2004) 113-119
11. Ito, Y., T. Nohira, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2611-2622
12. Bailey, R.A., T. Yoko, *Journal of Applied Electrochemistry* 16 (1986) 737-744
13. Soukup-Hein, R.J., M.M. Warnke, D.W. Armstrong, *Annual Review of Analytical Chemistry* 2 (2009) 145-168
14. Su, Y.-Z., Y.-C. Fu, Y.-M. Wei, J.-W. Yan, B.-W. Mao, *ChemPhysChem* 11 (2010) 2764-2778
15. Wei, P., H. Qiliang, C. Jian, C. Juan, Y. Huang, *Materials Letters* 31 (1997) 317-320
16. Martínez, A.M., Y. Castrillejo, B. Børresen, M.R. Bermejo, M. Vega, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 493 (2000) 1-14
17. Potter, R.J., D.J. Schiffrin, *Journal of The Electrochemical Society* 133 (1986) 547-555
18. Elizarova, I., *Russian Journal of Electrochemistry* 45 (2009) 870-874
19. Elizarova, I., *Russian Journal of Electrochemistry* 45 (2009) 862-869
20. Cotarta, A., J. Bouteillon, J.C. Poignet, F. Vasiliu, V. Cotarta, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 987-995
21. Jafarian, M., M.G. Mahjani, F. Gobal, I. Danaee, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 588 (2006) 190-196
22. Fray, D., *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 53 (2001) 27-31
23. Ui, K., T. Minami, K. Ishikawa, Y. Idemoto, N. Koura, *Journal of Power Sources* 146 (2005) 698-702
24. Fung, Y.S., R.Q. Zhou, *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 891-895
25. Masset, P., R.A. Guidotti, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 397-414
26. Zein El Abedin, S., F. Endres, *ChemPhysChem* 7 (2006) 58-61
27. Chum, H.L., V.R. Koch, L.L. Miller, R.A. Osteryoung, *Journal of the American Chemical Society* 97 (1975) 3264-3265
28. Gale, R.J., B. Gilbert, R.A. Osteryoung, *Inorganic Chemistry* 17 (1978) 2728-2729
29. Wilkes, J.S., J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorganic Chemistry* 21 (1982) 1263-1264

30. Scheffler, T.B., C.L. Hussey, *Inorganic Chemistry* 23 (1984) 1926-1932
31. Wilkes, J.S., M.J. Zaworotko, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 0 (1992) 965-967
32. Suarez, P.A.Z., J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. De Souza, J. Dupont, *Polyhedron* 15 (1996) 1217-1219
33. P. Atkins, J.d.P., *Physical Chemistry*. Vol. 2006, Oxford University Press: New York.
34. Abbott, A.P., G. Capper, D.L. Davies, H.L. Munro, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chemical Communications* 0 (2001) 2010-2011
35. Abbott, A.P., G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, *Chemistry – A European Journal* 10 (2004) 3769-3774
36. Abbott, A.P., G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chemical Communications* 0 (2003) 70-71
37. Anderson, J.L., D.W. Armstrong, G.-T. Wei, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 2892-2902
38. Santos, C.S., S. Baldelli, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 2136-2145
39. MacFarlane, D.R., J.M. Pringle, P.C. Howlett, M. Forsyth, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 1659-1669
40. Snook, G.A., A.S. Best, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 4248-4254
41. Basile, A., A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane, S.K. Bhargava, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2895-2905
42. Chen, P.-Y., I.W. Sun, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 441-450
43. Chen, P.-Y., I.W. Sun, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1169-1177
44. Jiang, T., M.J. Chollier Brym, G. Dubé, A. Lasia, G.M. Brisard, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1-9
45. Zhao, Y., T.J. VanderNoot, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1639-1643
46. Robinson, J., R.A. Osteryoung, *Journal of The Electrochemical Society* 127 (1980) 122-128
47. Mukhopadhyay, I., C.L. Aravinda, D. Borissov, W. Freyland, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1275-1281
48. Gou, S.-P., I.W. Sun, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2538-2544
49. Katayama, Y., S. Dan, T. Miura, T. Kishi *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001) C102-C105
50. He, P., H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, *Langmuir* 20 (2004) 10260-10267
51. Chen, P.-Y., I.W. Sun, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3163-3170
52. Yang, M.H., I.W. Sun, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 1077-1084
53. Yang, M.-H., M.-C. Yang, I.-W. Sun, *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003) C544-C548
54. Chen, P.-Y., C.L. Hussey, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 5125-5138
55. Quinn, B.M., Z. Ding, R. Moulton, A.J. Bard, *Langmuir* 18 (2002) 1734-1742
56. Gao, T., J.M. Andino, J.R. Alvarez-Idaboy, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 9830-9838
57. Zhang, J., A.M. Bond, *Analyst* 130 (2005) 1132-1147
58. Abbott, A.P., G. Frisch, J. Hartley, K.S. Ryder, *Green Chemistry* 13 (2011) 471-481
59. Liao, H.-G., Y.-X. Jiang, Z.-Y. Zhou, S.-P. Chen, S.-G. Sun, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 9100-9103
60. A. Ranwell, M.A.T., *Potential application of Ionic Liquids for Olefin Oligomerization, in Ionic Liquids*. Vol. 2002, American Chemical Society, p. 148.
61. Wilkes, J.S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 214 (2004) 11-17
62. Pastre, J.C., Y. Génisson, N. Saffon, J. Dandurand, C.R.D. Correia, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (2010) 821-836

63. Edward W. Castner, J., J.F. Wishart, The Journal of Chemical Physics 132 (2010) 120901
64. Abbott, A.P., G. Capper, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Journal of Electroanalytical Chemistry 599 (2007) 288-294
65. Lin, Y.-F., I.W. Sun, Electrochimica Acta 44 (1999) 2771-2777
66. Simanavičius, L., A. Stakėnas, A. Šarkis, Electrochimica Acta 42 (1997) 1581-1586
67. Koura, N., T. Endo, Y. Idemoto, Journal of Non-Crystalline Solids 205–207, Part 2 (1996) 650-655
68. Sitze, M.S., E.R. Schreiter, E.V. Patterson, R.G. Freeman, Inorganic Chemistry 40 (2001) 2298-2304
69. Yang, J.-Z., Y. Jin, W.-G. Xu, Q.-G. Zhang, S.-L. Zang, Fluid Phase Equilibria 227 (2005) 41-46
70. Gómez, E., P. Cojocar, L. Magagnin, E. Valles, Journal of Electroanalytical Chemistry 658 (2011) 18-24
71. Abbott, A.P., D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Journal of the American Chemical Society 126 (2004) 9142-9147
72. Abbott, A.P., G. Capper, D.L. Davies, R. Rasheed, Inorganic Chemistry 43 (2004) 3447-3452
73. Chen, P.Y., M.C. Lin, I.W. Sun, Journal of The Electrochemical Society 147 (2000) 3350-3355
74. Abbott, A.P., G. Capper, S. Gray, ChemPhysChem 7 (2006) 803-806
75. Abbott, A.P., R.C. Harris, K.S. Ryder, C. D'Agostino, L.F. Gladden, M.D. Mantle, Green Chemistry 13 (2011) 82-90
76. Lecocq, V., A. Graille, C.C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J.M. Basset, L. Arzel, D. Bouchu, B. Fenet, New Journal of Chemistry 29 (2005) 700-706
77. Hsiu, S.-I., J.-F. Huang, I.W. Sun, C.-H. Yuan, J. Shiea, Electrochimica Acta 47 (2002) 4367-4372
78. Abbott, A.P., G. Capper, D.L. Davies, K.J. McKenzie, S.U. Obi, Journal of Chemical & Engineering Data 51 (2006) 1280-1282
79. Abbott, A.P., K. El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Physical Chemistry Chemical Physics 11 (2009) 4269-4277
80. Dale, P.J., A.P. Samantilleke, D.D. Shivagan, L.M. Peter, Thin Solid Films 515 (2007) 5751-5754
81. Abbott, A.P., J. Griffith, S. Nandhra, C. O'Connor, S. Postlethwaite, K.S. Ryder, E.L. Smith, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 2033-2039
82. Ohno, H., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Vol. 2005, John Wiley & Sons: Tokyo.
83. Lopes, J.N.C., L.P.N. Rebelo, Physical Chemistry Chemical Physics 12 (2010) 1948-1952
84. Scammells, P.J., Scott, J. L., A Singer, R. D., Aust. J. Chem. 58 (2005) 155-169
85. Endres, F., S. Zein El Abedin, Physical Chemistry Chemical Physics 8 (2006) 2101-2116
86. Kobrak, M.N., Sandalow, Nathan.
87. Deetlefs, M., K.R. Seddon, Green Chemistry 12 (2010) 17-30
88. Zhang, S., N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, Journal of Physical and Chemical Reference Data 35 (2006) 1475-1517
89. Min, G.-H., Yim, Taeun, Lee, H. Yeong, Huh, Dal Ho, Lee, Eunjoo, Mun, J., Oh, S. M., Kim, Y. G., Bull. Korean Chem. Soc 27 (2006) 847 - 852
90. Ngo, H.L., K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, Thermochemica Acta 357-358 (2000) 97-102
91. Buzzeo, M.C., R.G. Evans, R.G. Compton, ChemPhysChem 5 (2004) 1106-1120
92. Singh, G., Kumar, Anil, Indian Journal of Chemistry A 47 (2008) 495 - 503
93. Bogdanov, M.G., Kantlehner, W., Zeitschrift fuer Naturforschung 64B (2009) 215 - 222

94. Jin, H., B. O'Hare, J. Dong, S. Arzhantsev, G.A. Baker, J.F. Wishart, A.J. Benesi, M. Maroncelli, *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 81-92
95. Dupont, J., *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 341 - 350
96. Zhang, Q., Z. Li, J. Zhang, S. Zhang, L. Zhu, J. Yang, X. Zhang, Y. Deng, *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 2864-2872
97. Santos, L.M.N.B.F., J.N. Canongia Lopes, J.A.P. Coutinho, J.M.S.S. Esperança, L.R. Gomes, I.M. Marrucho, L.P.N. Rebelo, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2006) 284-285
98. Stark, A., P. Behrend, O. Braun, A. Muller, J. Ranke, B. Ondruschka, B. Jastorff, *Green Chemistry* 10 (2008) 1152-1161
99. König, A., Wasserscheid, P., *Proceedings of the 13th International Workshop on Industrial Crystallization BIWIC* 13-15 (2006) 79 - 84
100. Seddon, K.R., Stark, Annegret, Torres, María-José, *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000) 2275 - 2287
101. Wasserscheid, P., Welton, T., *Ionic liquids in synthesis*. 2008, Wiley-VCH: Weinheim.
102. Baranyai, K.J., Deacon, Glen B., MacFarlane, Douglas R., Pringle, Jennifer M., Scott, Janet L., *Aust. J. Chem.* 57 (2004) 145-147
103. Okoturo, O.O., T.J. VanderNoot, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 568 (2004) 167-181
104. J. O. M. Bockris, A.K.N.R., *Modern electrochemistry*. Vol. 1998, Plenum Publishers: New York.
105. Abbott, A.P., *ChemPhysChem* 5 (2004) 1242-1246
106. Jackson, K.A., *Kinetic Processes - Crystal Growth, Diffusion and Phase Transitions in Materials*. Vol. 2004, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim.
107. Abbott, A.P., *ChemPhysChem* 6 (2005) 2502-2505
108. Greenwood, N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*. 2nd ed., Vol. 1997, Butterworth-Heinmann: Leeds.
109. Neuhoﬀ, J., *Speciation of Cr(II) and Cr(III) complexes by IC-ICP-OES and HPLC*, in *Chemistry*. 2008, University of Johannesburg: Johannesburg.
110. Jasen van Vuuren, S., *Chromium speciation analysis by ion chromatography coupled with ICP-OES*, in *Chemistry*. 2008, University of Johannesburg: Johannesburg.
111. Taylor, P., W. Wang, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 53 (2001) 25-26
112. ; Available from: <http://ricardojchp.wordpress.com/page/26/>.
113. Tharamani, C.N., Murulidharan, V. S. , Mayanna, S. M. , *International Journal of Electrochemical Science* 2 (2007) 734
114. Zeng, Z., J. Zhang, *Tribology Letters* 30 (2008) 107-111
115. Zeng, Z., Y. Sun, J. Zhang, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 331-334
116. Yu, H., B. Chen, X. Shi, H. Wu, B. Li, *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) 303-309
117. Safonov, V.A., L.N. Vykhodtseva, Y.M. Polukarov, O.V. Safonova, G. Smolentsev, M. Sikora, S.G. Eeckhout, P. Glatzel, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 23192-23196
118. Feng, H., Y. Zhang, Y. Wei, C. Shao, S. Feng, J. Chen, X. Wu, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 1114-1118
119. Kanani, N., *Electroplating - Basic Principles, Processes and Practice*. 1st ed., Vol. 2004, Elsevier: Berlin.
120. ; Available from: <http://www.icdachromium.com/chromium-unique.php>.
121. Weckhuysen, B.M., I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, *Chemical Reviews* 96 (1996) 3327-3350



122. Fontanesi, C., R. Giovanardi, M. Cannio, E. Soragni, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008) 425-436
123. Li, Y., B. Gao, T. Wu, D. Sun, X. Li, B. Wang, F. Lu, *Water Research* 43 (2009) 3067-3075
124. Saravanan, G., S. Mohan, *Corrosion Science* 51 (2009) 197-202
125. Survilienė, S., O. Nivinskienė, A. Češunienė, A. Selskis, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 649-654
126. Song, Y.B., D.T. Chin, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 349-356
127. ; Available from: [http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm).
128. Zeng, Z., J. Zhang, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2725-2730
129. Wilson, B.E., A. Gondy, *Diabetes Research and Clinical Practice* 28 (1995) 179-184
130. Vincent, J., *The Nutritional Biochemistry of Chromium(III)*. 2007: Elsevier.
131. Rivero-Huguet, M., W.D. Marshall, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 1081-1087
132. Elving, P.J., B. Zemel, *Journal of the American Chemical Society* 79 (1957) 1281-1285
133. Díaz-Moreno, S., A. Muñoz-Páez, J.M. Martínez, R.R. Pappalardo, E.S. Marcos, *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 12654-12664
134. Survilienė, S., S. Eugénio, R. Vilar, *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) 107-114
135. McDougall, J., M. El-Sharif, S. Ma, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 929-934
136. Hale, C.F., E.L. King, *The Journal of Physical Chemistry* 71 (1967) 1779-1784
137. Stuenkel, H., W. Marty, *Inorganic Chemistry* 22 (1983) 2145-2150
138. Thompson, M., R.E. Connick, *Inorganic Chemistry* 20 (1981) 2279-2285
139. Ardon, M., R.A. Plane, *Journal of the American Chemical Society* 81 (1959) 3197-3200
140. Kolaczowski, R.W., R.A. Plane, *Inorganic Chemistry* 3 (1964) 322-324
141. Laswick, J.A., R.A. Plane, *Journal of the American Chemical Society* 81 (1959) 3564-3567
142. Kuznetsov, V.V., E.G. Vinokurov, V.N. Kudryavtsev, *Russian Journal of Electrochemistry* 37 (2001) 699-703
143. Rosas, W.R., A. Robin, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 531-536
144. Marczak, S., P.K. Wrona, Z. Galus, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 396 (1995) 419-429
145. Danilov, F.I., V.S. Protsenko, T.E. Butyrina, *Russian Journal of Electrochemistry* 37 (2001) 704-709
146. Vykhodtseva, L.N., G.E. Chusova, V.A. Safonov, V.N. Korshunov, *Russian Journal of Electrochemistry* 38 (2002) 608-615
147. Yin, Q., N.P. Brandon, G.H. Kelsall, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 1109-1117
148. Korshunov, V.N., L.N. Vykhodtseva, V.A. Safonov, *Russian Journal of Electrochemistry* 40 (2004) 466-469
149. Korshunov, V., V. Safonov, L. Vykhodtseva, *Russian Journal of Electrochemistry* 41 (2005) 911-918
150. Safonov, V.A., L.N. Vykhodtseva, A.A. Edigaryan, A.D. Aliev, E.B. Molodkina, A.I. Danilov, E.N. Lubnin, Y.M. Polukarov, *Russian Journal of Electrochemistry* 37 (2001) 127-134
151. Surviliene, S., V. Jasulaitiene, O. Nivinskiene, A. Cesuniene, *Applied Surface Science* 253 (2007) 6738-6743
152. Polukarov, Y.M., V.A. Safonov, A.A. Edigaryan, L.N. Vykhodtseva, *Protection of Metals* 37 (2001) 447-451

153. Vykhodtseva, L.N., A.A. Edigaryan, E.N. Lubnin, Y.M. Polukarov, V.A. Safonov, *Russian Journal of Electrochemistry* 40 (2004) 387-393
154. Edigaryan, A.A., V.A. Safonov, E.N. Lubnin, L.N. Vykhodtseva, G.E. Chusova, Y.M. Polukarov, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2775-2786
155. Yudi, L.M., A.M. Baruzzi, V.M. Solis, *Journal of Applied Electrochemistry* 18 (1988) 417-421
156. Huang, C.A., Y.W. Liu, C. You, C.-C. Yang, *Surface and Coatings Technology* In Press, Accepted Manuscript
157. Huang, C.A., C.Y. Chen, C.C. Hsu, C.S. Lin, *Scripta Materialia* 57 (2007) 61-64
158. Vinokurov, E.G., A.V. Demidov, V.V. Bondar', *Russian Journal of Coordination Chemistry* 31 (2005) 14-18
159. Vinokurov, E.G., A.V. Demidov, V.V. Bondar, *Russian Journal of Coordination Chemistry* 30 (2004) 774-780
160. Protsenko, V., T. Butyrina, F. Danilov, *Protection of Metals* 43 (2007) 398-406
161. Li, B., A. Lin, F. Gan, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2578-2586
162. Philippe, L., C. Heiss, J. Michler, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 3377-3384
163. Choi, Y., Y.S. Hahn, B.S. Seong, M. Kim, *Physica B: Condensed Matter* 385-386 (2006) 911-913
164. Vashchenko, S., L. Solodkova, Z. Solov'eva, *Russian Journal of Electrochemistry* 36 (2000) 947-951
165. Korshunov, V., V. Safonov, L. Vykhodtseva, *Russian Journal of Electrochemistry* 44 (2008) 255-264
166. Davydov, Y., N. Voronik, D. Davydov, A. Titov, *Radiochemistry* 48 (2006) 365-368
167. Beverskog, B., I. Puigdomenech, *Corrosion Science* 39 (1997) 43-57
168. Rousseau, A., Benaben, P., *Metal Finishing* 100 (2002) 92 - 97
169. Weaver, M.J., F.C. Anson, *Inorganic Chemistry* 15 (1976) 1871-1881
170. Danilov, F., V. Protsenko, T. Butyrina, E. Vasil'eva, A. Baskevich, *Protection of Metals* 42 (2006) 560-569
171. Kwon, S.C., M. Kim, S.U. Park, D.Y. Kim, D. Kim, K.S. Nam, Y. Choi, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 151-156
172. Kuznetsov, V., D. Matveev, *Russian Journal of Electrochemistry* 44 (2008) 740-744
173. Sziráki, L., E. Kuzmann, C. Chisholm, M. El-Sharif, L. Bóbits, S. Stichleutner, *Central European Journal of Chemistry* 5 (2007) 931-950
174. Adelkhani, H., M.R. Arshadi, *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 234-237
175. Zhao, G.-g., Y.-b. Zhou, H.-j. Zhang, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 319-323
176. Zeng, Z., L. Wang, A. Liang, J. Zhang, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1366-1373
177. Hamid, Z.A., Ghayad, I. M., Ibrahim, K. M., *Surface and Interface Analysis* 37 (2005) 573
178. Surviliene, S., V. Jasulaitiene, A. Cesuniene, A. Lisowska-Oleksiak, *Solid State Ionics* 179 (2008) 222-227
179. Vargas, T., D. Inman, *Journal of Applied Electrochemistry* 17 (1987) 270-282
180. White, S.H., U.M. Twardoch, *Journal of Applied Electrochemistry* 17 (1987) 225-242
181. Cotarta, A., J. Bouteillon, J.C. Poignet, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 651-658
182. Gordo, E., G.Z. Chen, D.J. Fray, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2195-2208
183. Laitinen, H.A., C.H. Liu, *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958) 1015-1020
184. Hussey, C.L., L.A. King, J.K. Erbacher, *Journal of The Electrochemical Society* 125 (1978) 561-566
185. Elizarova, I., *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 54 (2009) 1804-1810

186. Laitinen, H.A., Y. Yamamura, I. Uchida, *Journal of The Electrochemical Society* 125 (1978) 1450-1454
187. Benslimane, K., F. Lantelme, M. Chemla, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 1445-1451
188. Inman, D., J.C.L. Legey, R. Spencer, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 61 (1975) 289-301
189. Ali, M.R., A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 2347-2354
190. Giridhar, P., K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3006-3012
191. Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., Archer, J., John, C., *Trans. Inst. Met. Fin.* 82 (2004) 14 - 17
192. Eugénio, S., C.M. Rangel, R. Vilar, A.M. Botelho do Rego, *Thin Solid Films* 519 (2011) 1845-1850
193. Eugénio, S., C.M. Rangel, R. Vilar, S. Quaresma, *Electrochimica Acta* In Press, Corrected Proof

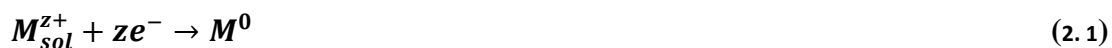


## Capítulo 2 – Electroquímica e electrodeposição

*“A electroquímica é o ramo da Química que estuda as interligações entre efeitos químicos e eléctricos”<sup>[1]</sup>.*

A electroquímica envolve o estudo de uma enorme variedade de diferentes fenómenos (por exemplo electroforese e corrosão), diferentes equipamentos (sensores electroanalíticos, baterias, células de combustível), e a sua utilização em diferentes tecnologias (como a electrodeposição de metais e a extracção). Faz parte desta área científica o estudo das alterações químicas provocadas pela passagem de corrente eléctrica e a produção de energia eléctrica por reacções químicas.<sup>[1, 2]</sup> São as técnicas electroanalíticas as ferramentas que permitem quantificar a energia provocada por determinadas reacções químicas através de medições como intensidade de corrente, potencial e carga relacionando-as com diferentes parâmetros característicos das referidas reacções<sup>[1, 3]</sup>. As áreas de aplicação destas técnicas são amplas e englobam o ambiente, a indústria e a medicina. A distinção entre as técnicas analíticas reflectem o tipo de sinal electroquímico utilizado para a quantificação<sup>[4]</sup>.

A deposição electroquímica de metais e suas ligas envolve a redução de iões metálicos existentes em electrólitos moleculares ou iónicos<sup>[5]</sup>. A redução dos metais na interface entre o electrólito e o substrato condutor é representada por:



A deposição electroquímica poderá ocorrer por dois processos diferentes<sup>[5, 6]</sup>:

- a electrodeposição em que é fornecido energia externa – galvanoplastia;
- a deposição “electroless” ou autocatalítica, em que um agente redutor presente em solução é a fonte de electrões, não sendo utilizada nenhuma fonte de energia externa.

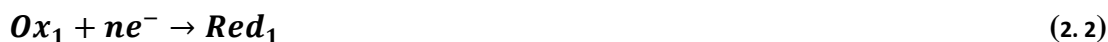
No processo de deposição electroquímica estão envolvidas quatro aspectos fundamentais<sup>[5]</sup>:

- a interface solução/substrato como o local em que ocorre o processo de deposição;
- a cinética e o mecanismo do processo de deposição;
- o processo de nucleação e crescimento na superfície do substrato;
- a estrutura e propriedades do depósito.

Este capítulo trata essencialmente destes quatro temas, focalizados nos processos de electrodeposição.

## 2.1 Reacções electroquímicas

A ocorrência de uma reacção química é um processo de transferência de carga, associado a uma separação de cargas, que pode ser homogéneo, se ocorrer em solução, ou heterogéneo, se ocorrer na interface solução/eléctrodo. As reacções de eléctrodo ocorrem na interface entre a superfície dos eléctrodos e a camada fina de solução adjacente a esta superfície, onde a distribuição de cargas é diferente relativamente à distribuição no interior da solução<sup>[7, 8]</sup>. Estes processos poderão ser catódicos (em que o eléctrodo actua como dador de electrões), ocorrendo a redução da espécie presente em solução, ou anódicos (em que o eléctrodo actua como um aceitador de electrões), sendo a espécie oxidada. Estes processos podem ser traduzidos pelas seguintes equações<sup>[7-9]</sup>:

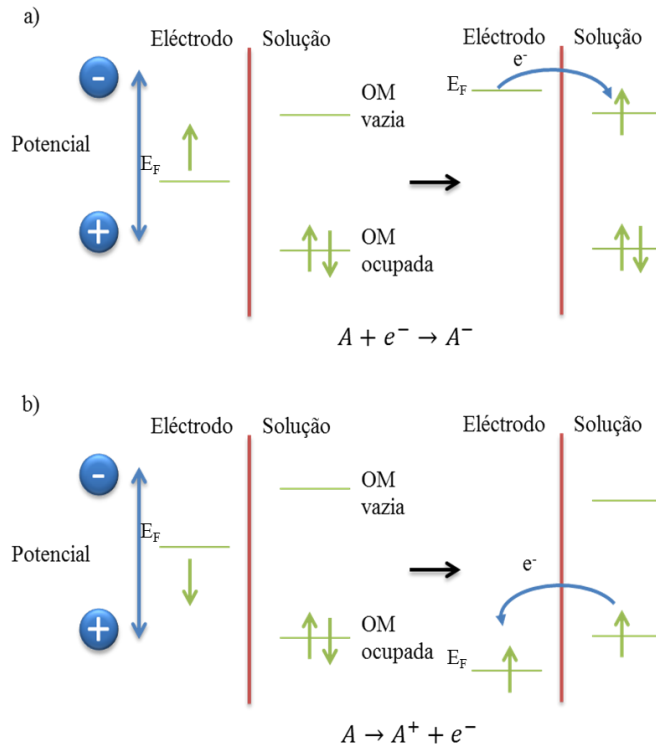


onde *Ox* e *Red* são as espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente. Para garantir o balanço das cargas e, por conseguinte a electroneutralidade da solução, estas duas reacções deverão ocorrer em simultâneo, sendo a reacção global descrita por :



Para que tais processos ocorram é necessário haver uma correspondência entre as energias das orbitais no material do eléctrodo e das espécies electricamente activas presentes na solução. Num eléctrodo a transferência de electrões dá-se de (reacção de redução) e para (reacção de oxidação) o nível de energia de Fermi ( $E_F$ ), que não é mais do que a orbital ocupada com maior energia. Nas espécies em solução este nível corresponde à orbital do electrão de valência. O  $E_F$  é influenciado pelo potencial aplicado ao eléctrodo. Assim, quando se controla o potencial do eléctrodo, na realidade o que se influencia é a energia dos electrões que se encontram no eléctrodo. Deste modo quando se torna o potencial do eléctrodo mais negativo a energia dos electrões aumenta, podendo atingir um nível de tal maneira elevado que ocorre a transferência de electrões do eléctrodo para estados electrónicos vazios das espécies presentes em solução (redução), como se ilustra na Fig. 2. 1(a). Igualmente a energia dos electrões pode ser diminuída por imposição de um

potencial mais positivo e a dada altura electrões das espécies presentes no electrólito encontrarão uma energia mais favorável no eléctrodo e serão transferidos para este (oxidação – Fig. 2. 1(b)). Os potenciais críticos aos quais estes processos ocorrem estão relacionados como os potenciais padrão ( $E^0$ ) para a espécie química envolvida no sistema, pelo que as reacções de oxidação e redução ocorrem a potenciais ao qual a transferência electrónica seja mais favorável termodinâmica ou cineticamente<sup>[1, 3, 4, 8-10]</sup>.



**Fig. 2. 1 – Representação dos processos de a) redução b) oxidação das espécies A em solução. As orbitais moleculares (OM) das espécies A mostradas são as ocupadas de maior energia e as vazias de menor energia<sup>[1, 10]</sup>.**

As reacções de oxidação e redução são descritas pela lei de Faraday, que se baseia no facto de a extensão de uma reacção provocada pela passagem de corrente (fluxo de electrões) ser proporcional à quantidade de corrente transferida na interface, sendo a corrente gerada designada por corrente Faradaica<sup>[4, 9]</sup>. A corrente Faradaica é uma medida directa da velocidade da reacção de oxi-redução, sendo a intensidade de corrente definida como a quantidade de carga (Q) que atravessa o eléctrodo por unidade de tempo<sup>[3, 4]</sup>:

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (2.5)$$

e o número de moles (N) envolvido na reacção durante o tempo t é dado pela equação :

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (2.6)$$

em que n é o número de electrões envolvidos na reacção e F é a constante de Faraday.

Aplicando a definição de velocidade às equações 2.5 e 2.6 obtém-se:

$$v = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nFA} \quad (2.7)$$

Em determinadas condições e para certos intervalos de potencial não ocorre transferência electrónica entre a interface eléctrodo/solução devido a não estarem reunidas condições termodinâmicas ou cinéticas favoráveis. Podem ainda ocorrer nestas interfaces adsorção ou desadsorção de espécies, alterando-se a estrutura da interface consoante o potencial imposto ou a composição da solução e provocando correntes de baixa intensidade que são designados por processos não-Faradaicos ou capacitivos. Os processos Faradaicos e capacitivos, ocorrem em simultâneo sempre que se dão reacções de eléctrodo, como se ilustra na Fig. 2. 2, e deste modo a intensidade de corrente medida tem sempre a contribuição destes dois processos<sup>[4]</sup>.

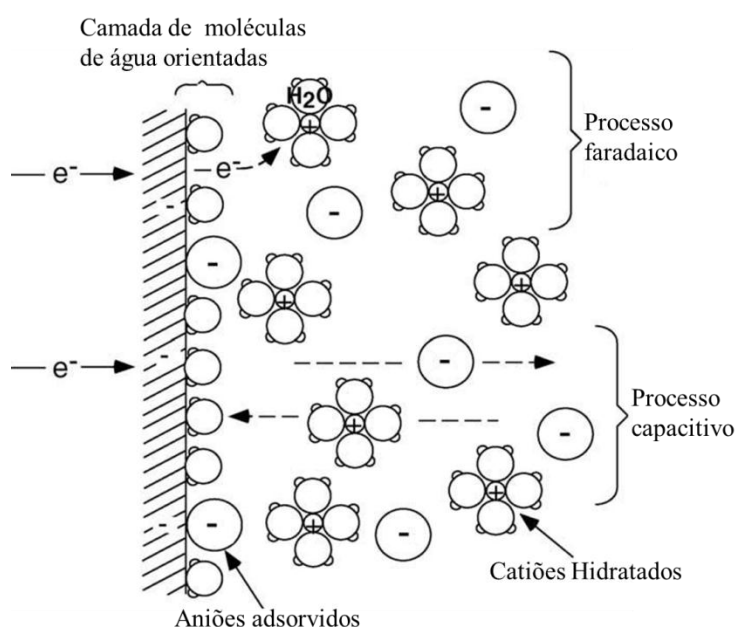


Fig. 2. 2 – Mecanismos de transferência de carga na interface eléctrodo/electrólito. Processos Faradaicos e não-Faradaicos (capacitivos)<sup>[11]</sup>.

A equação de Nernst descreve a relação do potencial do eléctrodo para cada reacção electroquímica em condições de equilíbrio (reacções reversíveis) com as actividades das espécies oxidadas ( $a_{O_i}$ ) e reduzidas ( $a_{R_i}$ ), e é dado pela equação :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{O_i}^{\nu_i}}{\prod a_{R_i}^{\nu_i}} \quad (2.8)$$

onde  $E^0$  é o potencial de eléctrodo padrão (valor do potencial relativo ao potencial de eléctrodo de hidrogénio padrão) quando as actividades de todas as espécies são unitárias,  $\prod$  é o produto das actividades das espécies envolvidas,  $\nu_i$  são os números



estequiométricos, positivos para os produtos (espécies reduzidas) e negativos para os reagentes (espécies oxidadas)<sup>[10]</sup>.

Em experiências electroquímicas a quantidade mais importante é a concentração de uma espécie electroactiva e não a sua actividade devido ao facto do número de electrões transferidos, isto é a intensidade de corrente, ser directamente proporcional à concentração e não à actividade. Deste modo uma outra forma de escrever a equação de Nernst é:

$$E_{eq} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]^{v_i}}{[R]^{v_i}} \quad (2.9)$$

onde  $E^{0'}$  é o potencial formal<sup>[10]</sup>.

Quando no início da reacção R está ausente e é solúvel, obtém-se a relação traduzida pela equação 2.10<sup>[1, 12]</sup>

$$E_{apl} = E_{1/2} = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_O}{m_R} \quad (2.10)$$

sendo  $E_{1/2}$  o potencial de meia-onda,  $E^{0'}$  o potencial formal e  $m_O$  e  $m_R$  os coeficientes de transferência de massa para a espécie oxidada e reduzida, respectivamente. Quando a razão destes coeficientes é unitária,  $E_{1/2}$  pode ser considerado igual a  $E^{0'}$ , contudo em solventes iónicos estes valores podem ser significativamente diferentes<sup>[12]</sup>.

Num sistema nestas condições (R ausente e solúvel), obtém-se:

$$E_{apl} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_l - i}{i} \right) \quad (2.11)$$

em que  $i_l$  corresponde ao valor representado na Fig. 2. 3. Neste caso a representação de E em função de  $\log[(i_l - i)/i]$  é uma linha recta com um declive igual a  $2,3RT/nF$  (ou 59,1/n mV a 25 °C.)

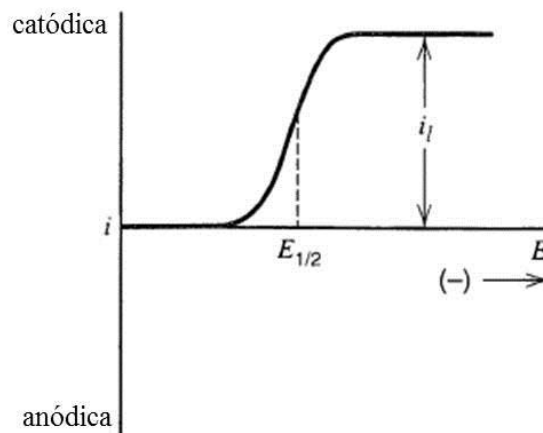


Fig. 2. 3 – a) Curva i-E para uma reacção reversível envolvendo duas espécies solúveis sem a presença inicial de R.

Se R for insolúvel, então obtém-se a relação:

$$E_{apl} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln C_O^{sol} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_l - i}{i_l} \right) \quad (2.12)$$

onde  $C_O^{sol}$  representa a concentração da espécie oxidada no seio da solução.

Quando a reacção é controlada pela difusão, o potencial de meia-onda está relacionado com o potencial de meio-pico, segundo a seguinte equação:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF} \quad (2.13)$$

em que  $E_{p/2}$  o potencial de meio-pico.

## 2.2 Processos de eléctrodo

O processo pelo qual a reacção se dá no eléctrodo pode ser bastante complexo e envolver uma série de passos consecutivos. A velocidade de tais reacções é determinada pelo passo mais lento na sequência dos passos envolvidos. Reacções simples envolvem apenas transporte de massa da espécie electroactiva para a superfície do eléctrodo, transferência electrónica através da interface e transporte do produto de volta para a solução. Reacções mais complexas incluem processos químicos e de superfície adicionais, que precedem ou acompanham a transferência electrónica. A velocidade da reacção, e por conseguinte a corrente medida, pode ser limitada por transporte de massa ou pela velocidade de transferência electrónica. O que determina qual destes processos é o passo limitante depende de vários factores como o tipo de composto a ser medido e as condições experimentais (material do eléctrodo, electrólito, potencial, etc). Quando a reacção global é controlada apenas pela velocidade à qual a espécie electroactiva atinge a superfície (limitada por transporte de massa) são designadas por nernstiananas ou reversíveis porque obedecem às relações termodinâmicas estabelecidas pela equação de Nernst<sup>[1, 3]</sup>.

### 2.2.1 Transporte de massa

O transporte de massa pode ocorrer por difusão, convecção ou migração. A difusão corresponde ao transporte de espécies devido a um gradiente de concentração de regiões onde a concentração da espécie é elevada para regiões onde esta concentração é menor e ocorre junto ao eléctrodo, num espaço designado por camada de difusão. A convecção é o

transporte de massa resultante de um movimento mecânico do electrólito, que pode ser natural como resultado de gradientes de densidade ou térmicos, mas que na maior parte das vezes é forçada por agitação ou outros métodos. A migração corresponde ao movimento das espécies carregadas sob efeito de um gradiente de campo eléctrico. A utilização de um grande excesso de um electrólito inerte (electrólito de suporte) faz com que o efeito da migração da espécie electroactiva possa ser negligenciado também são utilizadas condições para que o efeito da convecção não seja significativo, ficando apenas o efeito da difusão<sup>[3, 6, 7, 10]</sup>.

A difusão é descrita pela primeira lei de Fick:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.14)$$

onde  $J$  é o fluxo das espécies, e  $\partial c / \partial x$  é o gradiente de concentração em direcção a  $x$  e  $D$  é o coeficiente de difusão. A variação da concentração com o tempo devido à difusão é dada pela segunda lei de Fick<sup>[10]</sup>:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.15)$$

Considerando um eléctrodo plano, no qual as espécies presentes no electrólito têm igual acessibilidade a qualquer ponto da superfície, a variação da intensidade de corrente faradaica com o tempo, calculada a partir da segunda lei de Fick é dada pela equação de Cottrell<sup>[3, 7, 10]</sup>:

$$i = nFAJ = \frac{nFAD^{1/2}c}{(\pi t)^{1/2}} \quad (2.16)$$

onde  $i$  corresponde à intensidade de corrente medida no tempo  $t$  num eléctrodo de área  $A$  e é proporcional à concentração da espécie electroactiva no seio da solução,  $c$ . A equação de Cottrell é particularmente importante no caso das técnicas de impulso.

### 2.2.2 Cinética das reacções de eléctrodo

Nos casos em que a intensidade de corrente referente às reacções de oxidação/redução é controlada pela velocidade de transferência dos electrões (em que o transporte de massa é suficientemente rápido) a relação entre a intensidade de corrente e o potencial é diferente. Considerando-se as energias de activação para a reacção de redução no sentido directo e inverso, chega-se à formulação de Butler-Volmer para as constantes de velocidade dos processos anódicos e catódicos:

$$k_a = k_0 \exp \left[ \frac{\alpha_a n F (E - E^0)}{RT} \right] \quad (2.17)$$

$$k_c = k_0 \exp \left[ \frac{\alpha_c n F (E - E^0)}{RT} \right] \quad (2.18)$$

onde  $k_0$  é a constante de velocidade padrão,  $\alpha_a$  e  $\alpha_c$  são os coeficientes de transferência anódicos e catódicos, respectivamente<sup>[10]</sup>. Os valores de  $\alpha$  tendem a ser próximos de 0,5 para metais, reflectindo o facto de o estado de transição situar-se aproximadamente a meio entre reagentes e produtos.

Considerando o controlo cinético, a velocidade da reacção observada na superfície do eléctrodo é então medida como a intensidade de corrente total,  $i$ , onde:

$$i = i_a + i_c = nFA(k_a[R]_* - k_c[O]_*) \quad (2.19)$$

onde  $[R]_*$  e  $[O]_*$  correspondem às concentrações das espécies oxidada e reduzida, respectivamente junto à superfície do eléctrodo<sup>[10]</sup>.

No equilíbrio, a intensidade de corrente é zero e por isso  $i_a = -i_c = i_0$ , onde  $i_0$  corresponde à intensidade de corrente de permuta. Comparando com as equações 2.17 e 2.18 verifica-se que  $i_0$  é directamente proporcional à constante de velocidade padrão,  $k_0$ . Considerando este facto juntamente com a suposição de que  $\alpha_a + \alpha_c = 1$ , obtém-se<sup>[10]</sup>:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]_\infty}{[R]_\infty} \quad (2.20)$$

que é a equação de Nernst. Se  $[O]_\infty = [R]_\infty = c_\infty$  então  $E_{eq} = E^0$  e:

$$i_0 = nFAk_0c_\infty \quad (2.21)$$

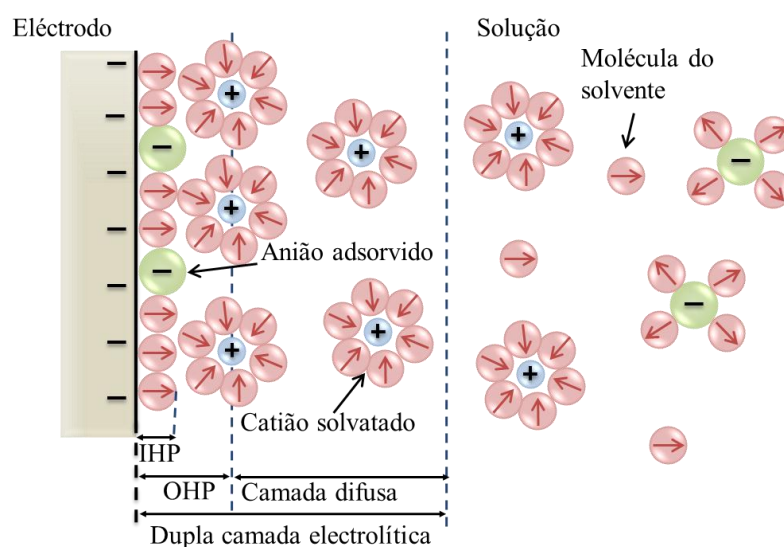
### 2.2.3 Região interfacial - Dupla camada eléctrica

A região interfacial corresponde à região que se encontra entre o eléctrodo e o electrólito e é onde ocorrem as reacções de eléctrodo. Nesta região as propriedades quer do eléctrodo quer da solução são diferentes das do resto das respectivas fases homogéneas<sup>[3, 4]</sup>.

Ao ser aplicado um potencial no eléctrodo este fica carregado atraindo para si as espécies que possuírem carga oposta, garantindo assim a electroneutralidade da interface. Esta separação de cargas ocorre na dupla camada eléctrica (que se forma entre a superfície do eléctrodo e a solução) e assemelha-se ao que acontece num condensador (cuja capacidade ( $C_{dl}$ ) é descrita pela equação (2.22)), sendo a responsável pela corrente capacitiva (correspondente aos processos não-Faradaicos) presente na intensidade de corrente medida<sup>[1]</sup>.

$$C_{dl} = \frac{dQ}{dE} \quad (2.22)$$

onde  $Q$  corresponde à carga eléctrica acumulada e  $E$  ao potencial aplicado. Os modelos mais recentes para a interface eléctrodo/electrólito com solventes polares reconhecem que a maior parte da superfície se encontra coberta por moléculas de solvente polares, devido à sua elevada quantidade e também por iões do electrólito com carga oposta à carga da superfície. Na Fig. 2. 4 está representado o modelo de Bokris, Devanathan e Müller para soluções aquosas<sup>[13]</sup>.



**Fig. 2. 4 – Esquema representativo da dupla camada eléctrica numa superfície carregada negativamente, para uma interface eléctrodo/electrólito composto por solventes moleculares. IHP – Plano Interno de Helmholtz; OHP – Plano Externo de Helmholtz**<sup>[6, 10, 14]</sup>.

A dupla camada é formada por uma camada compacta de iões e uma camada difusa. A camada compacta é composta por iões solvatados, nos quais os dipolos do solvente se encontram orientados de acordo com a carga do eléctrodo e por iões adsorvidos especificamente. A adsorção específica ocorre para os iões do electrólito que, após perderem as moléculas de solvente, são adsorvidos, o que normalmente só acontece com aniões, como os aniões cloreto. O plano que passa no centro destes iões adsorvidos especificamente é designado por plano interno de Helmholtz (IHP). O plano externo de Helmholtz (IHP) separa a camada compacta da camada difusa (que se prolonga para o interior da solução), e passa pelo centro dos iões solvatados e não especificamente adsorvidos<sup>[10]</sup>.

É de notar que os dados publicados até agora revelam que nenhum dos modelos existentes para explicar a estrutura molecular das interfaces eléctrodo/solução, em soluções aquosas, são aplicáveis à interface eléctrodo/IL devido a pressupostos não aplicáveis no caso dos IL, como a presença de solvente (nos ILs apenas estão presentes aniões e catiões,

funcionando quer como solventes quer como electrólitos) e soluções diluídas (nos ILs a concentração do electrólito é muito elevada)<sup>[14]</sup>. Têm sido avaliados diferentes modelos com o objectivo de interpretar a estrutura e composição da superfície eléctrodo/IL. Contudo estes estudos ainda se encontram num estado muito embrionário<sup>[15, 16]</sup>.

Poderia pensar-se que os modelos usados para os sais fundidos seriam um bom termo de comparação mas, do mesmo modo que nos ILs, as propriedades da interface eléctrodo/DES são ainda desconhecidas<sup>[14]</sup>. Apesar de nenhum dos modelos propostos descrever completamente o sistema referido, o modelo que mais se aproxima é o de multicamadas, que propõe que o excesso de cargas está distribuído através de várias camadas iónicas, sendo a primeira camada de carga oposta à carga da superfície do eléctrodo, como se ilustra na Fig. 2. 5<sup>[15]</sup>.

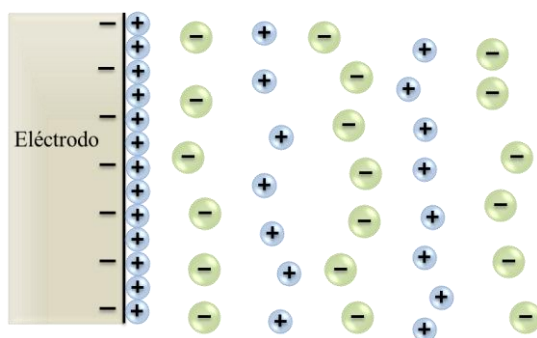


Fig. 2. 5 – Representação esquemática do modelo de multicamadas para dupla camada eléctrica da interface eléctrodo/IL<sup>[15]</sup>.

Silva et al., propuseram a formação de multicamadas e camadas inter-penetrantes de catiões e aniões na interface, formando-se uma camada de espécies dadoras de ligações de hidrogénio entre a superfície do eléctrodo e os catiões<sup>[17]</sup>. Quando a carga da superfície é negativa a primeira camada de electrólito na superfície consiste em catiões que se reorientam com o campo eléctrico para mover o centro de carga positiva para longe da superfície e permitir a aproximação da camada de aniões<sup>[16-18]</sup>.

## 2.3 Electrodeposição

Os primeiros estudos experimentais sobre electrodeposição remontam aos inícios do século XIX<sup>[19]</sup>.

A deposição electroquímica permite a modificação da superfície de um substrato num meio electrolítico aquoso ou não-aquoso, pela aplicação de um potencial (deposição potencioestática) ou de uma intensidade de corrente (deposição galvanostática) entre dois eléctrodos, consistindo um deles no material a modificar<sup>[4, 19-21]</sup>. Investigações recentes têm

destacado a electrodeposição como uma forma eficaz para a preparação de material nanoestruturado, consistindo num método com uma boa relação custo/benefício na preparação de materiais metálicos nanocristalinos, tanto na forma de depósitos como na forma de partículas independentes<sup>[22]</sup>. Além disto tem sido reconhecido que a electrodeposição é um método caracterizado por um elevado grau de reprodutibilidade<sup>[22]</sup>.

Normalmente o sal do metal a ser depositado é dissolvido num electrólito, ionizando-se e posteriormente, por aplicação de um campo eléctrico, o catião metálico sofre redução, transformando-se na sua forma metálica<sup>[6]</sup>. Os materiais (após tratamento e limpeza adequados) que poderão ser revestidos por este método são em grande número, como por exemplo os diferentes tipos de aço, alumínio, níquel, cobalto, cobre, entre outros<sup>[6]</sup>.

Como já foi referido anteriormente, na indústria os electrólitos utilizados na electrodeposição de revestimentos metálicos são baseados em soluções aquosas, o que em termos electroquímicos possui várias desvantagens (enumeradas anteriormente)<sup>[6]</sup>.

O processo de electrodeposição envolve uma série de etapas, que se ilustram na Fig. 2. 6, de uma forma simplificada (aplicado a electrólitos aquosos, quando se refere camadas de hidratação ou não-aquosos quando se considera a esfera de coordenação). O primeiro passo corresponde ao transporte do ião metálico solvatado do seio da solução para o cátodo (através de processos de migração, convecção e difusão). De seguida, para que se dê a formação de átomos é necessário que ocorra a dessolvatação (a remoção da camada de solvatação do ião metálico na interface eléctrodo/solução (dupla camada)), após o que se dá a transferência de carga com a formação de átomos adsorvidos (ad-átomos) na superfície do cátodo. Posteriormente observa-se a formação de núcleos por difusão dos ad-átomos na superfície do eléctrodo, os quais atingindo um tamanho crítico iniciam o seu crescimento<sup>[6, 23]</sup>.

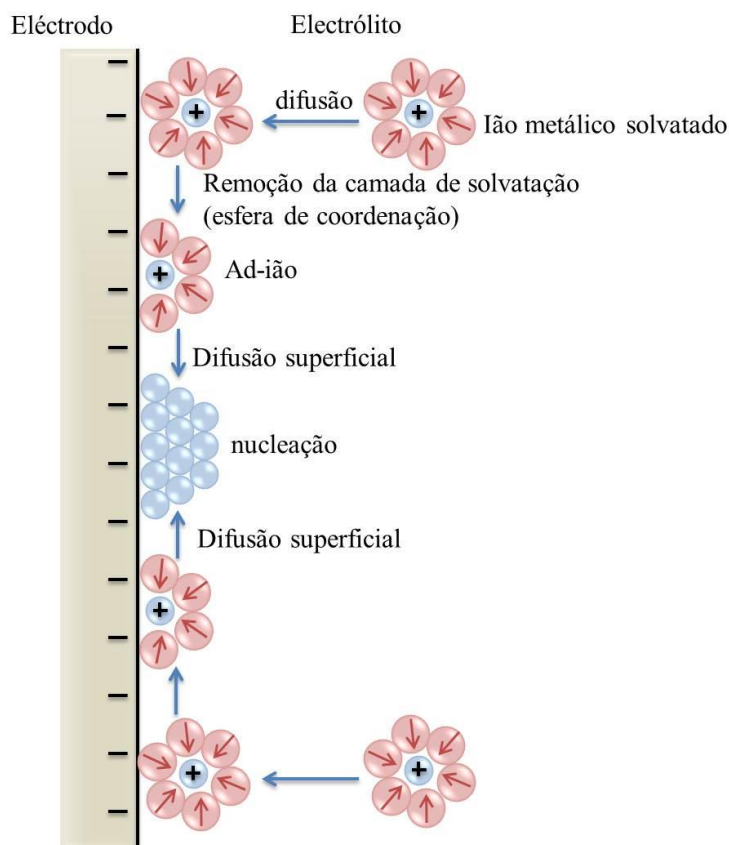


Fig. 2. 6 – Ilustração dos estados iniciais do processo de electrodeposição<sup>[6]</sup>.

A estrutura, propriedades e morfologia dos depósitos obtidos dependem de várias variáveis, como, a composição dos electrolitos utilizados (que influenciam o transporte de massa e o transporte de carga da solução para a interface), a presença ou não de aditivos, a superfície do substrato e o material a depositar (interacções depósito-substrato) ou o campo eléctrico aplicado (potencial ou intensidade de corrente)<sup>[24]</sup>.

As propriedades dos depósitos são também muito dependentes da estrutura do material a depositar. No estado sólido os átomos estão dispostos numa forma regular, formando um padrão que pode ser descrito por uma repetição tridimensional de uma certa unidade base. Todos os depósitos de metais são compostos por grãos cuja natureza física estrutural pode ser dividida em quatro tipos: colunar, de grão fino, fibroso ou em faixas<sup>[5]</sup>.

Em termos das suas propriedades físicas macroscópicas, os depósitos podem ser divididos nos que<sup>[5]</sup>:

- possuem baixa resistência e dureza, mas com elevado grau de ductilidade (máxima tensão a que um corpo pode ser submetido sem quebrar);
- possuem tamanho dos grãos entre 10 a 100 nm, que podem ser duros e frágeis (quebradiços) ou bastante dúcteis, como os metais depositados em

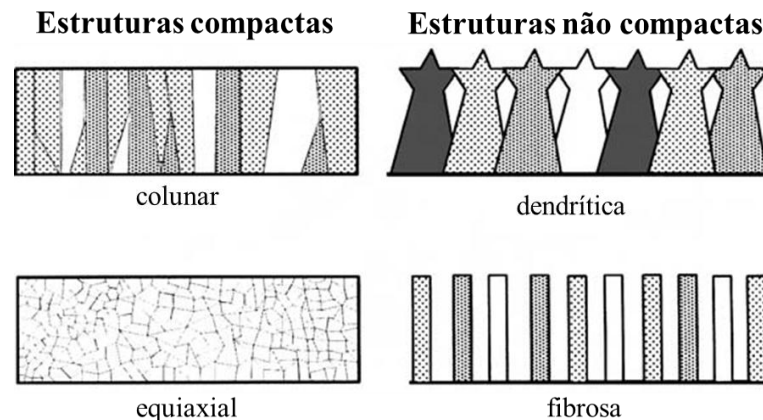


condições de elevada intensidade de corrente, contendo óxidos hidratados como consequência;

- possuem natureza intermédia entre os primeiros e os segundos;

- contêm grãos de dimensões muito reduzidas (menos de 10 nm), que normalmente correspondem a depósitos brilhantes, possuindo elevada resistência e dureza, mas reduzida ductilidade<sup>[5]</sup>.

Esta definição não é consensual, muitos autores referem-se aos grãos como ilhas e outros ainda preferem utilizar uma classificação diferente, baseada na estrutura dos grãos e não nas suas propriedades físicas e macroscópicas, dividindo-os em: colunar, equiaxial, dendrítica, e nodular<sup>[5]</sup>. Na Fig. 2. 7 é ilustrada uma representação esquemática destes tipos de grãos.



**Fig. 2. 7 – Representação esquemática das estruturas dos grãos<sup>[5]</sup>.**

Dois fenómenos são importantes quando se considera a natureza do substrato: a epitaxia e o pseudomorfismo. A epitaxia refere-se à estrutura sistemática que se forma entre a malha atómica do substrato e o depósito na interface ou perto dela. O substrato actua como um molde, dando origem a uma morfologia e estrutura do material depositado que é uma continuação induzida pelo substrato, influenciando a estrutura e a orientação do filme obtido<sup>[5]</sup>. O pseudomorfismo é a continuação dos contornos de grãos e geometrias existentes no substrato no depósito. O pseudomorfismo actua em maior profundidade (mais de 10 nm para dentro do depósito) do que a epitaxia<sup>[5]</sup>. O estado de limpeza da superfície do substrato também tem uma enorme influência na estrutura e adesão do depósito.

A maioria das soluções utilizadas na electrodeposição de metais e ligas metálicas contêm um ou mais aditivos orgânicos ou inorgânicos que possuem funções específicas no processo de deposição<sup>[25-27]</sup>. Estes aditivos afectam a deposição e o crescimento dos cristais funcionando como adsorventes na superfície do eléctrodo ou na superfície do depósito ou

ainda como complexantes<sup>[5]</sup>. Os factores que determinam a adsorção estão relacionados com o substrato (como a densidade electrónica, localização da banda d e o perfil das orbitais electrónicas do substrato), com o adsorvente (por exemplo a electronegatividade e o perfil das orbitais do próprio adsorvente) ou com o ligando (que induz alterações no perfil das orbitais dos complexos metálicos <sup>[5]</sup>. A adição de aditivos altera a forma como estes mecanismos ocorrem, modificando os locais de crescimento na superfície, os coeficientes de difusão, na concentração de ad-átomos na superfície e na energia de activação<sup>[4]</sup>.

Uma inspecção detalhada da superfície do eléctrodo revela a existência de irregularidades. Estas irregularidades existem em variadas formas e escalas<sup>[5]</sup>. Devido a esta rugosidade e tendo em conta que os locais preferenciais de deposição são aqueles cuja energia necessária à incorporação dos átomos é mínima, como nas bordas (edges), nos cantos (corners), nos degraus (steps) e nas dobras (kinks), a transferência do ião metálico para a superfície do substrato pode ocorrer por dois mecanismos diferentes como se tenta ilustrar na Fig. 2. 8<sup>[6]</sup>. Podemos ter um mecanismo directo em que os iões são incorporados nas bordas, cantos, degraus ou dobras ou um mecanismo indirecto em que ocorre primeiro a formação do ad-átomo e depois a difusão deste através da superfície para um local energeticamente mais favorável.

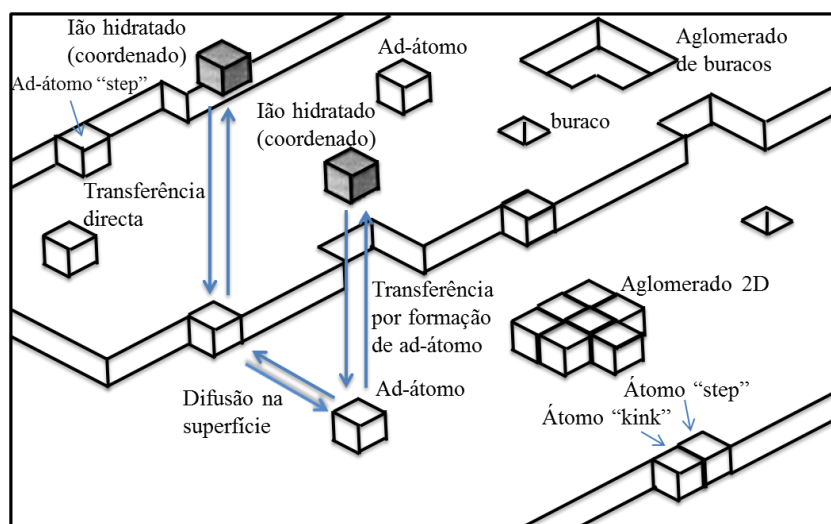


Fig. 2. 8 – Mecanismos de transferência do ião para a superfície<sup>[28, 29]</sup>.

A dependência da morfologia dos depósitos no valor do sobrepotencial advém da dependência dos processos de nucleação e crescimento do potencial aplicado. A competição dos processos de nucleação e crescimento é fortemente influenciada pelo potencial do cátodo. Assim os factores que mais influenciam a morfologia dos depósitos são<sup>[5]</sup>:

- a estrutura da dupla camada, incluindo a concentração de espécies diferentes presentes em solução;
- a concentração de ad-átomos na superfície;
- a velocidade de nucleação;
- a velocidade de crescimento lateral ou vertical dos grãos.

Para que ocorra uma reacção de eléctrodo é sempre necessário aplicar um sobrepotencial, que pode ser definido como<sup>[5, 30]</sup>:

$$\eta = E_{apl} - E_{eq} \quad (2. 23)$$

e  $\eta$  designa-se por sobrepotencial. Este sobrepotencial pode ter origem em vários fenómenos, dependendo de qual é o passo limitante da velocidade: transferência de carga; difusão; reacção química e cristalização<sup>[5, 6, 28]</sup>.

A reacção de transferência de carga envolve o transporte de iões ou electrões através da dupla camada. Esta transferência ocorre entre o eléctrodo e um ião ou molécula e é o único fenómeno que é afectado directamente pelo potencial do eléctrodo. Assim, a velocidade de reacção de transferência de carga é determinada pelo potencial do eléctrodo. Sobrepotenciais de transferência de carga puros,  $\eta_{ct}$ , existem apenas nos casos em que só a transferência de carga é lenta, o mesmo não acontecendo com nenhum dos outros fenómenos. Neste caso, como já foi referido atrás, a reacção de transferência de carga é o passo limitante da velocidade da reacção global<sup>[5]</sup>.

Sobrepotenciais controlados por difusão,  $\eta_d$ , ocorrem se o transporte de massa for o processo mais lento dos processos parciais envolvidos na reacção de eléctrodo. Neste caso a difusão é o passo determinante da velocidade<sup>[5]</sup>.

As reacções químicas poderão estar envolvidas nos processos de eléctrodo globais, podendo ser reacções homogéneas ou heterogéneas. A constante de velocidade das reacções químicas é independente do potencial, contudo as reacções químicas podem ser dificultadas e assim o sobrepotencial de reacção,  $\eta_r$ , pode dificultar o fluxo de corrente<sup>[5]</sup>.

Processos na interface metal/ião metálico incluem reacções parciais de cristalização, ou seja processos pelos quais os átomos são incorporados na malha cristalina ou removidos desta. Dificuldades nestes processos resultam num sobrepotencial de cristalização,  $\eta_c$ <sup>[5]</sup>.

O valor do potencial do eléctrodo determina a direcção das reacções de oxidação redução. No caso em que o material de eléctrodo possui a mesma origem do metal a ser

depositado, o material poderá ser depositado catodicamente no caso  $E_{apl} < E_{eq}$  ( $\eta_c < 0$ ), ocorrendo dissolução do metal na condição  $E_{apl} > E_{eq}$  ( $\eta_c > 0$ ) [28]. No caso de a natureza do substrato ser diferente do metal a depositar, podem ocorrer dois regimes de deposição [5, 28, 30].

- em subpotencial (Underpotential Deposition – UDP) em que pode ocorrer a formação de estruturas de baixa dimensão (1D ou 2D) para valores de  $E_{apl} > E_{eq}$  ( $\Delta E > 0$ ) [4, 31],

- em sobrepotencial (Overpotential Deposition – ODP) para valores de  $E_{apl} < E_{eq}$  ( $\eta < 0$ ;  $\Delta E < 0$ ).

Quando o processo de deposição metálica ODP ocorre num substrato diferente do metal a depositar e atinge uma espessura crítica (espessura mínima) a superfície passa a comportar-se como uma superfície de natureza igual à do metal a depositar [28]. Geralmente esta espessura crítica pode variar entre uma e 20 monocamadas [28].

Os mecanismos de nucleação e crescimento dos depósitos metálicos têm um papel fundamental no desenvolvimento de nanoestruturas [22]. Os parâmetros mais importantes que determinam a ocorrência de um mecanismo de UDP e ODP na deposição do metal num substrato S são as energias de ligação entre o ad-átomo (ião metálico reduzido -  $Me_{ads}$ ) e a superfície ( $Me_{ads} - S$ ) e os desajustes cristalográficos entre a malha da superfície S e os ad-átomos [4, 19, 22, 24, 28, 32, 33].

Estudos de nucleação e crescimento considerando o mecanismo de UDP foram realizados para vários metais, como Co [34], Pb [35-38], Cu [37, 39-43], Ag [37, 41, 44-46], Ti [37, 38], Al [47], entre outros.

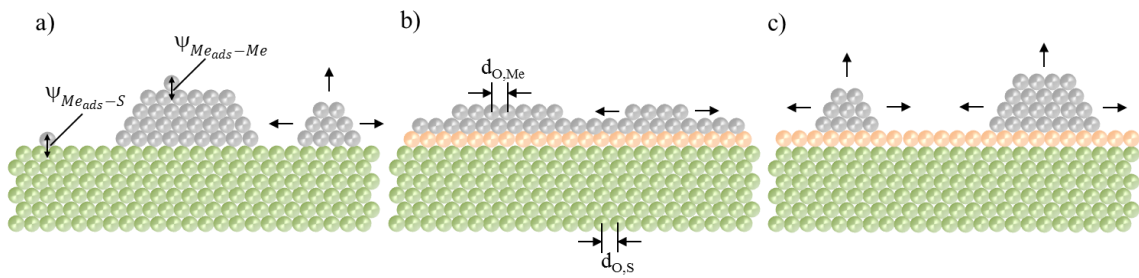
Se a energia de ligação ( $\psi$ ) entre o ad-átomo e a superfície de material diferente do metal a depositar ( $\psi_{Me_{ads}-S}$ ) for inferior à interacção entre o ad-átomo e a superfície de natureza igual à do metal ( $\psi_{Me_{ads}-Me}$ ), a concentração de  $Me_{ads}$  no potencial de equilíbrio é pequena, ocorrendo o mecanismo de OPD e formando-se depósitos metálicos tridimensionais em direcção ao seio da solução (modelo de Volmer-Weber). Neste caso o crescimento 3D é independente dos desajustes cristalográficos entre o ad-átomo e a superfície S (Fig. 2. 9(a)) [19, 28, 33].

Quando a energia de ligação entre os ad-átomos e a superfície de natureza diferente do metal a depositar ( $\psi_{Me_{ads}-S}$ ) é maior do que as interacções entre os ad-átomos e a

superfície do mesmo material do metal a ser depositado ( $\psi_{Me_{ads}-Me}$ ) ocorre a formação prévia de uma ou mais camadas (dependendo da energia de ligação entre o ad-átomo e S) metálicas 2D no regime UPD, podendo ocorrer duas situações diferentes<sup>[4, 22, 24, 28, 33, 34]</sup>.

Em sistemas em que o não alinhamento cristalográfico entre a superfície de material diferente do metal a depositar e o metal é negligenciável ou limitado ( $(d_{O,Me} - d_{O,S})/d_{O,S} \approx 0$ ) (Fig. 2. 9(b)), pode ocorrer um crescimento, 2D (por UPD) ou 3D (por OPD), camada-a-camada do depósito metálico (modo de crescimento de Frank-van Merwe) até à diminuição da atracção entre ad-átomos metálicos e a superfície. Posteriormente o crescimento continua, comportando-se a superfície do eléctrodo como um substrato de natureza igual aos iões metálicos. As condições externas como alteração da temperatura não afectam este tipo de crescimento.

Em sistemas em que os não alinhamentos cristalográficos entre a superfície de material diferente do metal a depositar e os ad-átomos são significativos ( $\frac{(d_{O,Me}-d_{O,S})}{d_{O,S}} > 0$  (desajuste positivo) ou  $\frac{(d_{O,Me}-d_{O,S})}{d_{O,S}} < 0$  (desajuste negativo) ) o crescimento 2D (UPD) tem uma estrutura diferente quando comparado com o crescimento 3D e possui forças internas consideráveis, sendo energeticamente mais favorável o crescimento de ilhas tridimensionais em cima da camada 2D previamente formada (modo de crescimento de Stranski-Krastanov) (Fig. 2. 9(c)).



**Fig. 2. 9 – Representação esquemática de diferentes modos de crescimento de depósitos metálicos num substrato de natureza diferente da do metal a depositar (S): a) Volmer-Weber (formação de ilhas 3D; b) Frank-van Merwe (formação camda-a-camada do depósito); c) Stranski-Krastanov (formação de ilhas 3D em cima de camada 2D)<sup>[28, 33]</sup>.**

A electrodeposição metálica a partir de soluções aquosas normalmente ocorre segundo os modelos de Volmer-Weber (Fig. 2. 9(a)) ou Stranski-Krastanov (Fig. 2. 9(c)). A electrodeposição de um metal numa superfície S inicia-se com a formação de núcleos (centros individuais de crescimento) até que se forme uma camada contínua ou dispersa na superfície do eléctrodo. Experimentalmente tem sido estabelecido que o número de centros de crescimento aumenta linearmente com o tempo, após um período de indução e antes de

se atingir condições de saturação da superfície. O valor da saturação depende das condições de operação, nomeadamente do sobrepotencial, da concentração da espécie electroactiva, de processos de adsorção/desadsorção de espécies inibidoras e do estado e natureza da superfície do eléctrodo. Os depósitos obtidos com densidades de corrente reduzidas consistem num número pequeno de núcleos aumentando-se o número destes centros de crescimento (diminuindo a sua dimensão) com o aumento da densidade de corrente ou do sobrepotencial<sup>[22]</sup>.

### 2.3.1 Nucleação

Os aspectos fundamentais da electrocristalização de metais estão directamente relacionados com os problemas de nucleação e crescimento. Os conceitos fundamentais da termodinâmica da nucleação e crescimento de cristais foram formulados em 1878 por Gibbs<sup>[19]</sup>. No início do século XX estes conceitos foram desenvolvidos por Volmer, Kossel, Stranski, Kaischew, Becker e Döring pela introdução de aproximações estatísticas e cinéticas<sup>[19, 48]</sup>. De acordo com estas teorias iniciais é necessário um passo de nucleação para a formação de um novo cristal (nucleação tridimensional) mas também para o crescimento de um revestimento de cristal único por formação de novas camadas (nucleação bidimensional). Uma contribuição importante para a teoria da cinética da cristalização foi realizada por Avrami<sup>[19]</sup>, que considerou a colisão e a sobreposição dos núcleos em crescimento nos processos de nucleação múltipla e crescimento. A teoria quantitativa do crescimento em espiral foi desenvolvida por Burton, Cabrera e Frank, tendo em consideração o papel da difusão superficial dos ad-átomos no processo de crescimento<sup>[19]</sup>. Stranski e Kastranov foram os primeiros a revelar que o crescimento epitaxial num substrato diferente do material a depositar pode ocorrer segundo um mecanismo que inclui a formação de ilhas tridimensionais (3D) isoladas no topo de monocamadas já depositadas. Um desenvolvimento significativo da teoria epitaxial foi realizado por Frank e van der Merwe que consideraram a influência de desajustes na cristalografia do substrato na orientação e crescimento dos filmes epitaxiais<sup>[19]</sup>.

A primeira interpretação teórica do crescimento electroquímico de cristais em termos de modelos atómicos foi apresentada por Erdey-Gruz e Volmer em 1930, e considerava o substrato como uma superfície perfeita, não dispondo de locais para o crescimento, e a nucleação teria de ser o primeiro passo no processo de deposição<sup>[5]</sup>. No entanto Frank e Burton et al. descobriram que os substratos possuem imperfeições e uma

grande variedade de sítios para o crescimento, contribuindo esta consideração para uma grande mudança na interpretação teórica do processo de deposição dando origem a uma série de novos modelos<sup>[5]</sup>.

Schmidt et al. foram os primeiros a reconhecer a importância da deposição em subpotencial de metais no processo global da electrocristalização e iniciaram estudos sistemáticos neste assunto nos anos 60. Em 1974 Milchev, Stoyanov e Kaischew desenvolveram uma teoria atomística para a nucleação electroquímica que tem sido bastante importante para a interpretação de muitos resultados experimentais<sup>[19]</sup>.

A competição entre o crescimento e a nucleação determina a granularidade do depósito, obtendo-se grãos mais finos quanto maior for a velocidade de nucleação. Por outro lado os modos de crescimento dos cristais determinam a aparência geral e a estrutura do depósito<sup>[19]</sup>.

A formação de uma nova fase conforme exigido na fase inicial da deposição metálica num substrato S é cineticamente limitada pela dependência entre a energia de formação de Gibbs e o tamanho do aglomerado, isto é o número de átomos que formam o aglomerado ( $N$ )<sup>[19]</sup>.

A energia de Gibbs de formação,  $\Delta G(N)$ , de um aglomerado de  $N$  átomos formados por redução, possui dois termos:

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \phi(N) \quad (2.24)$$

O primeiro termo está relacionado com a transferência de  $N$  iões do electrólito para a superfície do substrato sob a acção do sobrepotencial  $|\eta|$ . Este termo é sempre negativo e aumenta linearmente com  $N$ . O segundo termo,  $\phi(N)$ , representa um excesso de energia de Gibbs e está relacionado com o aumento da energia da superfície devido à criação de uma nova fase (os aglomerados)<sup>[5, 19]</sup>. Este aumento da energia superficial, ou excesso de energia, é igual à diferença entre as energias de ligação de  $N$  iões do electrólito e  $N$  iões aglomerados na superfície e aumenta segundo  $N^{2/3}$  <sup>[5]</sup>. Deste modo os termos da equação (2.24) dependem do tamanho dos aglomerados  $N$ .

A função  $\Delta G(N)$  (Fig. 2. 10) tem um máximo cujo valor determina a barreira energética,  $\Delta G_{crit}(N)$ , que é necessário ultrapassar para que ocorra a formação de um aglomerado com tamanho critico ou núcleo,  $N_{crit}$ .

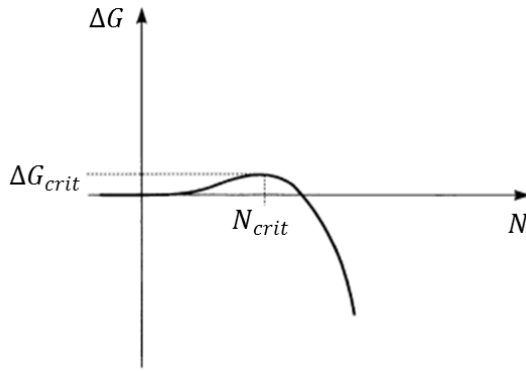


Fig. 2. 10 – Representação esquemática da função  $\Delta G(N)$  <sup>[5]</sup>.

A existência desta barreira torna a probabilidade de ocorrer nucleação dependente da velocidade de formação destes núcleos,  $J$  (núcleo.cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), segundo <sup>[5, 28]</sup>:

$$J = A_J \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) \quad (2. 25)$$

onde  $A_J$  é a constante de proporcionalidade,  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  a temperatura e  $\Delta G_{crit}$  é a energia de formação de Gibbs do aglomerado crítico (núcleo) <sup>[19]</sup>. O crescimento espontâneo dos aglomerados é possível após se atingir o valor de  $\Delta G_{crit}$ , consistindo nos núcleos da nova fase e sendo caracterizados pela probabilidade equivalente de crescimento ou dissolução. Contudo pode ocorrer a formação de aglomerados antes de se atingir o valor máximo de  $\Delta G_{crit}$  devido a flutuações de energia locais <sup>[5]</sup>.

A lei de nucleação, para uma probabilidade uniforme com o tempo, de conversão de sítios do eléctrodo em núcleos é dado pela expressão de Avrami <sup>[21, 49-51]</sup>:

$$N = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (2. 26)$$

onde  $N_0$  é o número total de sítios activos (o número máximo de núcleos) por unidade de superfície (cm<sup>-2</sup>) e  $A$  é a constante de velocidade de nucleação (s<sup>-1</sup>). A equação 2.26 representa o modelo cinético para uma nucleação de primeira ordem, quando é aplicado um potencial constante <sup>[5]</sup>. Dependendo do valor de  $A$ , existem dois casos limite <sup>[51]</sup>:

- nucleação progressiva
- nucleação instantânea, em que  $N = N_0$ .

### Crescimento dos núcleos

Quando a transferência de carga durante a reacção de electrodeposição é rápida para OPD (que consiste na maioria das situações) a velocidade de crescimento dos núcleos pode ser controlada por um de dois factores <sup>[5, 21, 51]</sup>:



- 1) Incorporação na malha cristalina – em que a velocidade de crescimento dos núcleos é limitada pela rapidez com que os iões são incorporados na nova fase;
- 2) Difusão de iões para o núcleo – em que a velocidade de crescimento dos núcleos é controlada pela velocidade de transporte dos material da solução para a superfície do eléctrodo (difusão na solução).

O primeiro é favorecido pela utilização de elevadas concentrações e sobrepotenciais baixos, enquanto o segundo é favorecido pela utilização de concentrações baixas e sobrepotenciais elevados<sup>[51]</sup>.

### Crescimento dos núcleos por incorporação dos átomos na malha cristalina

Quando o passo limitante é a incorporação dos núcleos na malha cristalina são considerados normalmente quatro modelos simples para o tipo de núcleos como se ilustra na Fig. 2. 11:

- a) cilindros bidimensionais (2D);
- b) hemisferas tridimensionais (3D);
- c) cones circulares;
- d) pirâmides de quatro lados truncadas.

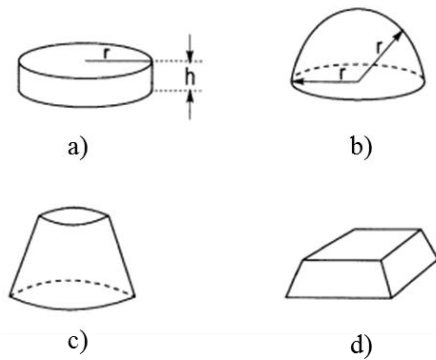


Fig. 2. 11 – Modelos de núcleos na superfície: a) cilindros 2D; b) hemisferas 3D; c) cones circulares; d) pirâmides<sup>[5]</sup>.

Nas fases iniciais de crescimento de núcleos pode ser assumido que estes crescem independentemente uns dos outros e o crescimento é controlado por difusão hemisférica (Fig. 2. 12)<sup>[52]</sup>. Neste caso a velocidade de crescimento de um único núcleo semi-esférico (2D) é dado por<sup>[5, 53]</sup>:

$$i_{2D-li(ss)} = \frac{2nFk^2\pi Mh}{\rho} t \quad (2. 27)$$

onde  $i_{2D-li(ss)}$  representa a corrente devida a um crescimento de um único núcleo 2D controlado por incorporação de átomos na malha cristalina,  $n$  é o número de electrões,  $F$  é a constante de Faraday,  $k$  é a constante de velocidade de crescimento de núcleos 2D (em  $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),  $h$  é a altura do núcleo cilíndrico (a altura de uma monocamada),  $M$  é a massa molecular e  $\rho$  representa a densidade do depósito (massa/volume). É importante salientar que um núcleo 2D cresce apenas lateralmente.

A velocidade de crescimento de um único núcleo hemisférico (3D) independente é dado por<sup>[5]</sup>:

$$i_{3D-li(ss)} = \frac{2nFk^3\pi M^2}{\rho^2} t^2 \quad (2.28)$$

O crescimento independente dos núcleos é válido apenas para os estados iniciais de crescimento. Para as fases de crescimento seguintes é necessário considerar o efeito da sobreposição dos campos de difusão em torno de cada núcleo em crescimento, passando o crescimento dos núcleos a ser controlado pela difusão linear relativamente à superfície do eléctrodo (Fig. 2. 12)<sup>[5, 50, 52]</sup>.

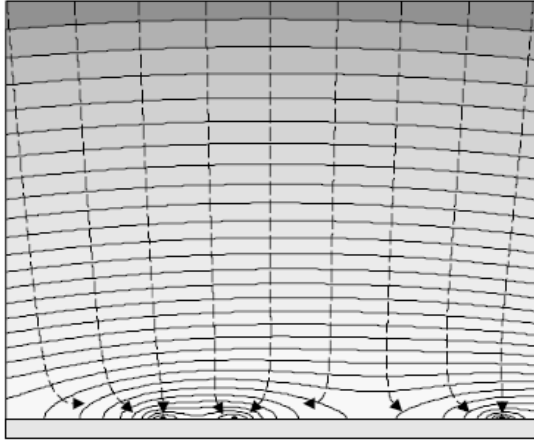


Fig. 2. 12 – Diagrama esquemático do crescimento das zonas de difusão e a sua eventual sobreposição<sup>[5, 51]</sup>.

O resultado desta sobreposição é o desenvolvimento de uma concentração local e distribuição do sobrepotencial na vizinhança dos núcleos em crescimento. Áreas de sobreposição são zonas de concentração reduzida e baixa velocidade de nucleação. Os núcleos em crescimento não podem crescer livremente em todas as direcções uma vez que sofrem interacção uns com os outros. O crescimento pára no ponto de contacto, resultando numa limitação do tamanho dos núcleos<sup>[5]</sup>.

As relações dos transientes da corrente em função do tempo para a nucleação e crescimento simultâneos variam sob a forma de  $i \propto t^\beta$ , onde  $\beta$  é a variável que depende do modelo do núcleo (2D ou 3D) e do tipo de nucleação (instantânea ou progressiva)<sup>[5]</sup>.

A equações que descrevem o crescimento de um núcleo como as 2.27 e 2.28 podem ser combinadas com as equações de nucleação, como a equação 2.26, para se obter a relação global  $i = f(t)$ . Assim para a nucleação instantânea e crescimento bidimensional cilíndrico (2D) simultâneo e sem considerar a sobreposição dos núcleos, vem<sup>[5, 54, 55]</sup>:

$$i_{2D_i-li(ss)} = \frac{2nF\pi MhN_0K^2}{\rho} t \quad (2.29)$$

e para nucleação progressiva e crescimento 2D,

$$i_{2D_p-li(ss)} = \frac{nF\pi MhAN_0K^2}{\rho} t^2 \quad (2.30)$$

Para a nucleação instantânea e crescimento 3D, sem sobreposição de núcleos temos<sup>[54]</sup>:

$$i_{3D_i-li(ss)} = \frac{2nF\pi M^2N_0K^3}{\rho^2} t^2 \quad (2.31)$$

e no caso de nucleação progressiva e crescimento 3D,

$$i_{3D_p-li(ss)} = \frac{2nF\pi M^2AN_0K^3}{3\rho^2} t^3 \quad (2.32)$$

Pode ser observado que as equações 2.30 e 2.31 representam o mesmo tipo de transiente  $i = f(t)$  ( $i \propto t^2$ ). Para distinguir entre crescimento 2D com nucleação progressiva (equação 2.30) e 3D com nucleação instantânea (equação 2.31) é necessário recorrer a informação adicional por microscopia óptica ou electrónica<sup>[5]</sup>.

As equações 2.29 a 2.32 prevêm que haja sempre um aumento de corrente com o tempo, o que não se verifica experimentalmente, sendo necessário ter em conta a sobreposição dos campos de difusão em torno dos núcleos. Deste modo, para uma nucleação instantânea e um crescimento 2D, controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina e tendo em conta a sobreposição dos núcleos, obtém-se a seguinte equação<sup>[5, 23, 34, 55-57]</sup>:

$$i_{2D_i-li} = \frac{2nF\pi hMN_0k_g^2}{\rho} t \exp\left(-\frac{\pi M^2N_0k_g^2}{\rho^2} t^2\right) \quad (2.33)$$

e para nucleação progressiva controlada pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina e tendo em conta a sobreposição dos núcleos:

$$i_{2D_p-li} = \frac{nF\pi hMN_0Ak_g^2}{\rho} t^2 \exp\left(-\frac{\pi M^2N_0Ak_g^2}{3\rho^2} t^3\right) \quad (2.34)$$

onde  $k_g$  representa a constante de velocidade de crescimento lateral. O termo exponencial representa o efeito da sobreposição dos núcleos. Este modelo, onde se considera a

sobreposição dos núcleos, prevê um aumento inicial da intensidade de corrente, atingindo um máximo, após o que ocorre uma diminuição da corrente, como se ilustra na Fig. 2. 13.

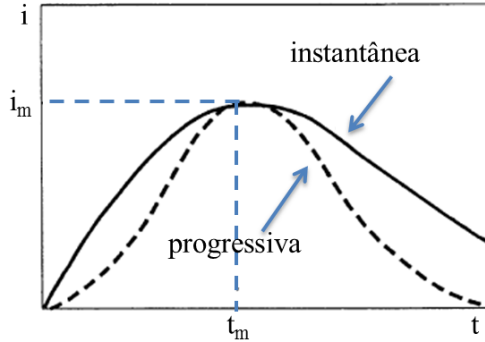


Fig. 2. 13 – Representação teórica dos transientes  $i = f(t)$  para nucleação (–) instantânea e (---) progressiva<sup>[5]</sup>.

Considerando a equação 2.34, o pico máximo de corrente ocorre a um tempo definido por<sup>[57, 58]</sup>:

$$t_m = \left( \frac{2\rho^2}{\pi M^2 A N_0 k_g^2} \right)^{1/3} \quad (2. 35)$$

a densidade de corrente máxima é dada por:

$$i_m = zF \left( \frac{4\pi A N_0 k_g^2 \rho}{M} \right)^{1/3} h \exp(-2/3) \quad (2. 36)$$

sendo o produto  $i_m t_m$  obtido pela seguinte equação:

$$i_m t_m = \frac{2zF\rho h \exp(-2/3)}{M} \quad (2. 37)$$

Deste modo pode ser observado que o produto  $i_m t_m$  deve ser uma constante determinada pela altura da monocamada de depósito e independente do potencial aplicado, da concentração ou do pH<sup>[57]</sup>. Em contrapartida o produto  $A N_0 k_g^2$  varia com o potencial<sup>[58]</sup>.

No caso de estarmos perante uma nucleação 3D instantânea controlada pela incorporação de ad-átomos nos núcleos (núcleos cónicos) e tendo em conta a sobreposição destes, obtém-se<sup>[23, 55-59]</sup>:

$$i_{3D_{i-li}} = nFk'_g \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi M^2 k_g^2 N_0}{\rho^2} t^2 \right) \right] \quad (2. 38)$$

e para a nucleação 3D progressiva:

$$i_{3D_{p-li}} = nFk'_g \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\pi M^2 k_g^2 A N_0}{3\rho^2} t^3 \right) \right] \quad (2. 39)$$

em que  $k'_g$  representa a constante de velocidade de crescimento vertical.

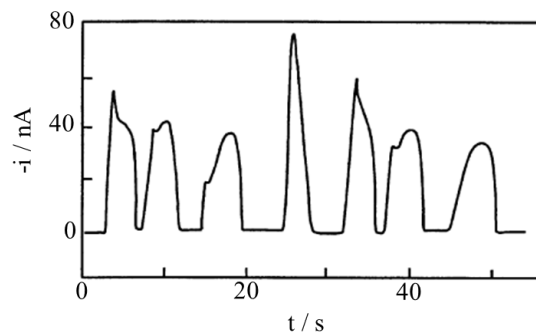
Existem dois mecanismos para a formação de uma monocamada e ambos passam por um máximo de intensidade de corrente<sup>[5, 60]</sup>:

- 1) Mecanismo de nucleação instantânea em que os núcleos se formam nos instantes iniciais, ocorrendo ao longo do tempo apenas o seu crescimento;
- 2) Mecanismo de nucleação progressiva em que os núcleos surgem aleatoriamente na superfície e ao longo do tempo.

Para além disto existem dois mecanismos de crescimento de multicamadas<sup>[5, 28]</sup>:

- Crescimento mononuclear camada-a-camada;
- Crescimento de multicamadas multinuclear.

O primeiro mecanismo ocorre a sobrepotenciais baixos, isto é sobrepotenciais ligeiramente superiores ao sobrepotencial crítico. Neste caso a velocidade de nucleação é menor do que a velocidade de crescimento dos núcleos e cada núcleo espalha-se por toda a superfície antes do próximo núcleo se formar. Assim cada camada é formada por apenas um núcleo<sup>[5, 28]</sup>. A Fig. 2. 14 mostra um transiente de corrente obtido experimentalmente que ilustra o crescimento mononuclear camada a camada.



**Fig. 2. 14 – Transiente experimental  $i = f(t)$  obtido durante o crescimento mononuclear camada-a-camada. Os picos de intensidade de corrente indicam a formação e o crescimento de novas camadas<sup>[5]</sup>.**

Para valores de sobrepotencial mais elevados a velocidade de nucleação aumenta mais rapidamente que a velocidade de propagação do salto de potencial e a deposição de cada camada ocorre com a formação de um grande número de núcleos, como se ilustra na Fig. 2. 15. Este é um crescimento de multicamadas multinuclear. O transiente  $i = f(t)$  teórico para uma nucleação 2D revela um aumento inicial da intensidade de corrente, que posteriormente passa por várias oscilações atingindo um estado estacionário<sup>[5]</sup>.

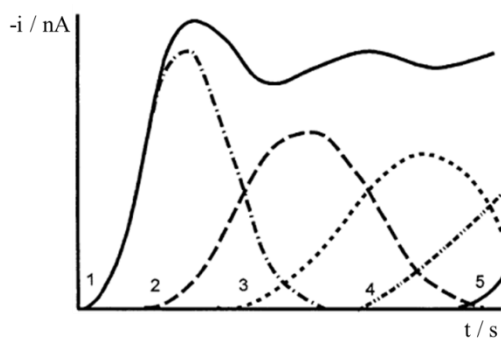


Fig. 2. 15 – Transiente  $i = f(t)$  para a deposição metálica juntamente com correntes obtidas pelos modelos teóricos de cada camada para um crescimento de multicamadas multinuclear. Nucleação 2D progressiva considerando a sobreposição<sup>[5]</sup>.

A parte inicial de subida da corrente na Fig. 2. 15 segue uma lei quadrática ( $i = f(t^2)$ ) como se pode verificar pelo termo pré-exponencial na equação 2.30 e corresponde à formação da primeira monocamada. A Fig. 2. 15 ilustra a formação de camadas sucessivas sob condições de nucleação progressiva.

O transiente  $i = f(t)$  teórico para uma nucleação progressiva com crescimento tridimensional é mostrado na Fig. 2. 16. A diferença entre crescimento 2D e 3D é a ausência, no último caso, de oscilações de corrente.

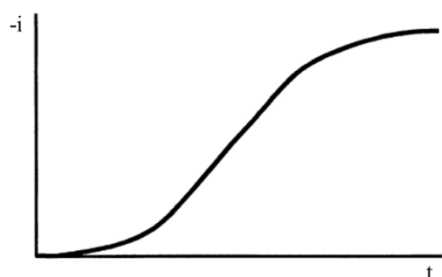


Fig. 2. 16 – Transiente  $i = f(t)$  para nucleação 3D progressiva com sobreposição de núcleos<sup>[5]</sup>.

O transiente potencioestático  $i = f(t)$  durante o processo de nucleação e crescimento pode ser dividido em três intervalos, como se ilustra na Fig. 2. 17.

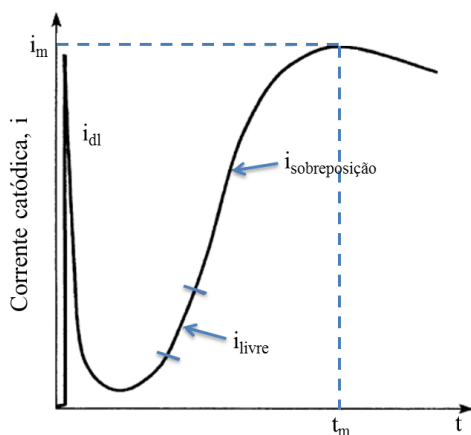


Fig. 2. 17 – Transiente Potencioestático  $i = f(t)$  com efeito de sobreposição<sup>[5]</sup>.

Na fase inicial, assinalada como  $i_{dl}$ , observa-se uma diminuição da intensidade de corrente que corresponde ao ajuste de cargas na dupla camada. Esta corrente pode ser descrita como um processo de equilíbrio adsorção-desadsorção de Langmuir e pode ser expressa em termos de<sup>[27, 34, 52, 57, 58, 61]</sup>.

$$i_{dl} = k_{ads} \exp(-k_{des}t) \quad (2.40)$$

onde  $k_{ads} = k_{des}Q_{ads}$  e  $Q_{ads}$  representa a densidade de carga devida ao processo de adsorção.

No intervalo de tempo designado por  $i_{livre}$ , a intensidade de corrente aumenta. Este aumento pode ser devido apenas ao crescimento de núcleos independentes ou ao crescimento destes núcleos em simultâneo com o aumento do seu número e corresponde à corrente de deposição sem considerar a sobreposição<sup>[5]</sup>. Se a nucleação for instantânea a corrente  $i_{livre}$  aumenta linearmente com o tempo. Se a nucleação for progressiva a corrente  $i_{livre}$  aumenta com  $t^2$ . No intervalo  $i_{sobreposição}$ , existem dois efeitos contrários: crescimento de núcleos independentes e sobreposição<sup>[5]</sup>. O resultado destes dois efeitos opostos é um aumento inicial de corrente atingindo um valor máximo, ocorrendo posteriormente um decréscimo da intensidade de corrente. A corrente aumenta até os centros de crescimento começarem a sobrepor-se. A diminuição da corrente começa quando as zonas de difusão em torno dos núcleos começam a sobrepor-se e os centros de crescimento começam a colidir uns com os outros. O crescimento pára no ponto de contacto e nesse momento a corrente diminui como resultado da diminuição da área superficial efectiva do eléctrodo, ocorrendo a mudança de uma transferência de massa hemisférica para linear e para uma superfície efectiva plana<sup>[5, 52, 62]</sup>.

Por comparação dos transientes  $i = f(t)$  experimentais de forma adimensional com as curvas teóricas de diversos modelos é possível fazer um diagnóstico rápido que permite a identificação do processo de nucleação e crescimento. Para uma nucleação 2D instantânea controlada pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina a expressão teórica é dada por<sup>[23, 34, 63]</sup>:

$$\frac{i}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t^2 - t_m^2}{t_m^2}\right)\right] \quad (2.41)$$

e para uma nucleação 2D progressiva controlada pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina:

$$\frac{i}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{t^3 - t_m^3}{t_m^3}\right)\right] \quad (2.42)$$

onde  $i_m$  e  $t_m$  representam o ponto máximo da curva  $i = f(t)$ .

### Crescimento dos núcleos controlado pela difusão de iões em solução

A descrição teórica dos transientes de corrente potencioestáticos tendo em consideração um crescimento bidimensional (2D) controlado por difusão foi desenvolvida por Armstrong e Harrison para o caso de um mecanismo de nucleação instantânea pode ser expressa pela seguinte equação<sup>[34, 61]</sup>:

$$i_{2D_i-dc} = q_{mon} \pi S^2 D \exp(-\pi S^2 D N_0 t) \quad (2.43)$$

onde  $q_{mon}$  representa a densidade de carga associada à formação da monocamada,  $S$  é um valor controlado pelo potencial,  $D$  é o coeficiente de difusão do ião metálico e  $N_0$  é a densidade de sítios activos na superfície. De notar que<sup>[34]</sup>:

$$q_{mon} \pi S^2 D = \pi S^2 D N_0 Q_{nucl} \quad (2.44)$$

em que  $Q_{nucl}$  representa a densidade de carga devida ao processo de nucleação 2D.

Scharifker e Hills<sup>[64]</sup> desenvolveram uma teoria que serve para estudar os transientes potencioestáticos obtidos a partir da nucleação 3D com crescimento controlado por difusão (núcleos hemisféricos) e tendo em consideração a sobreposição dos núcleos<sup>[5, 59, 65, 66]</sup>. Segundo este modelo o transiente de corrente para uma nucleação instantânea e crescimento 3D é dado por<sup>[57, 65, 67-69]</sup>:

$$i_{3D_i-dc} = \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi k_m Dt)] \quad (2.45)$$

e por sua vez para uma nucleação 3D progressiva o  $i = f(t)$  é dado por:

$$i_{3D_p-dc} = \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{AN_0\pi k'_m D}{2} t^2\right) \right] \quad (2.46)$$

onde  $k_m$  e  $k'_m$  são constantes que dependem do material a depositar, podendo ser definidos como:

$$k_m = \left( \frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.47)$$

$$k'_m = \frac{4}{3} k_m \quad (2.48)$$

De acordo com este modelo, o diagnóstico da relação  $i = f(t)$  obtida experimentalmente (na presença de um máximo de intensidade de corrente) na forma adimensional para uma nucleação 3D instantânea, controlada pela difusão dos iões metálicos na solução, é dada pela seguinte equação<sup>[5, 23, 52, 60, 61, 66, 70, 71]</sup>:



$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2 \quad (2.49)$$

e para a nucleação 3D progressiva:

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (2.50)$$

É possível determinar a densidade de núcleos formados considerando a nucleação instantânea, utilizando as seguintes equações<sup>[23, 64, 72, 73]</sup>:

$$N = \frac{1,2564}{t_m \pi k_m D} \quad (2.51)$$

$$N = \frac{j_m^2}{(0,6382 n F D c)^2 k_m} \quad (2.52)$$

onde  $j_m^2$  representa a densidade de corrente máxima.

Quando a nucleação é progressiva, o produto  $AN_0$  é determinado utilizando as equações 2.53 e/ou 2.54<sup>[23, 64]</sup>:

$$AN_0 = \frac{4,6733}{t_m^2 \pi k'_m D} \quad (2.53)$$

$$AN_0 = \frac{j_m^4}{(0,4615 n F D^{3/4} c)^4 k'_m} \quad (2.54)$$

Mais tarde Scharifker e Mostany desenvolveram um modelo segundo o qual não é necessário clarificar o tipo de processo de nucleação para a obtenção de parâmetros cinéticos do sistema. Os parâmetros cruciais  $A$  e  $N_0$  podem ser estimados separadamente a do máximo da curva descrita pela equação 2.55<sup>[23, 27, 61, 62, 66]</sup>:

$$i_{3D-dc} = \frac{n F D^{1/2} c}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[ -N_0 \pi k_m D t \left( 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \right) \right] \right\} \quad (2.55)$$

De notar que a corrente descrita pela equação 2.55 passa por um máximo como ilustrado na Fig. 2. 17<sup>[23]</sup>.

Uma outra forma de analisar os transientes  $i = f(t)$  é representar a intensidade de corrente, utilizando os valores de corrente após a passagem pelo máximo, em função de  $t^{-1/2}$  ou em função de  $t^{-3/2}$ , consoante o mecanismo de nucleação é instantâneo ou progressivo, respectivamente<sup>[74, 75]</sup>. Se a relação obtida com esta representação for linear é um indício que o processo é controlado por difusão, segundo a equação de Cottrell (equação 2.16). Isto ocorre se a superfície do eléctrodo for completamente coberta pois a difusão passa a ser linear<sup>[52, 58, 76]</sup>. No entanto é de referir que, apesar de este tratamento ter sido bastante utilizado como uma evidência suficiente para se considerar o processo controlado por difusão, Cao e West mostraram que um processo de transferência de carga

lento traduz-se nos mesmos efeitos qualitativos que uma constante de velocidade de nucleação lenta. Assim, o transiente de nucleação instantânea com crescimento inicial controlado por transferência de carga tem o mesmo aspecto que uma nucleação progressiva controlada por difusão<sup>[61]</sup>.

Reacções secundárias como a reacção de redução de protões (PR) competem com a electrodeposição de metais, principalmente quando a electrodeposição é efectuada a partir de soluções aquosas. Consequentemente as reacções secundárias afectam as propriedades dos depósitos e provocam um abaixamento da eficiência dos processos de electrodeposição<sup>[77]</sup>.

A ocorrência, durante os pulsos potencioestáticos, da redução de protões em simultâneo com a electrodeposição de novas fases dá origem a transientes  $i = f(t)$  complexos que não são adequadamente descritos pelas teorias descritas atrás. Abyaneh e Fleischmann descreveram a influência de um segundo processo de redução em transientes  $i = f(t)$  quando o crescimento dos núcleos 2D e 3D é limitado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina (mais tarde este crescimento é identificado como li). Palomar-Pardavé et al. descreveram por sua vez a contribuição da redução de protões nos casos em que o crescimento dos núcleos 3D é controlado por difusão, obtendo a seguinte relação<sup>[74, 77]</sup>.

$$i_{PR} = n_{PR} F k_{PR} S \quad (2.56)$$

onde  $k_{PR}$  é a constante de velocidade da reacção de redução do protão e S representa a área fraccionada do metal depositado:

$$S = \left( \frac{ncM}{\pi\rho} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \exp \left[ -N_0 \pi k_m D t \left( 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \right) \right] \right\} \quad (2.57)$$

Assim, a intensidade de corrente devida à redução simultânea de protões e de iões metálicos, para crescimento de núcleos 3D limitado por difusão é dada por<sup>[77]</sup>:

$$i_{PR} = n_{PR} F k_{PR} \left( \frac{ncM}{\pi\rho} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \exp \left[ -N_0 \pi k_m D t \left( 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \right) \right] \right\} \quad (2.58)$$

Milchev e Zapryanova<sup>[78-80]</sup> desenvolveram um modelo que combina as limitações de transferência de carga e de difusão durante a nucleação e crescimento de cristais. Eles atribuíram a elevada diminuição da intensidade de corrente a tempos de deposição curtos e superiores a 0,12 s (para  $t < 0,12$  s a diminuição da corrente é devida ao processo da dupla camada) como o resultado de uma reacção de transferência electroquímica proveniente de uma transferência iónica (na qual ocorre adsorção da espécie reduzida na

superfície do eléctrodo) ou electrónica (na qual as espécies reduzidas são muito instáveis e sofrem novamente oxidação) que ocorre antes e simultaneamente à formação dos núcleos. A densidade de corrente devida a esta transferência, seja iónica ou electrónica, é dada por<sup>[78, 79]</sup>:

$$j_R = a_R \exp(-b_R t) \quad (2.59)$$

Em condições de limitação combinada de transferência de carga e difusão e considerando o caso de uma nucleação progressiva estacionária e do crescimento independente de núcleos hemisféricos, a corrente,  $i_N$ , é dada por<sup>[78-80]</sup>:

$$j_N = q[(1 + 2gt)^{1/2} - 1]^3 \quad (2.60)$$

onde:

$$q = \frac{s\pi F^4 (Dc)^3}{i_0^3 V_M} i_{st} \exp\left(-\frac{3\alpha F\eta}{RT}\right) \quad (2.61)$$

$$g = \frac{\nu i_0^2 V_M Q}{F^2 Dc} \quad (2.62)$$

com  $s = 32/3$ ,  $\nu = \frac{1}{4}$  e

$$Q = \exp\left(\frac{2\alpha F\eta}{RT}\right) - \exp\left[\frac{-2(1-\alpha)F\eta}{RT}\right] \quad (2.63)$$

onde  $i_0$  corresponde à corrente de permuta na interface metal-solução,  $V_M$  é o volume molar do metal e  $i_{st}$  é a velocidade de nucleação estacionária.

A soma das equações 2.59 e 2.60 descreve o comportamento dos transientes  $i = f(t)$  para tempos curtos, pois não contempla a sobreposição das zonas de difusão em torno dos núcleos em crescimento<sup>[78]</sup>.

## Bibliografia

1. Bard, A.J., Faulkner, Larry R., *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 2nd ed., Vol. 2001, Wiley & Sons: New York.
2. Skoog, D.A., Holler, F. James, Crouch, Nieman, Timothy A., *Principles of Instrumental analyses*. 5th ed., Vol. 1998, Bookscofe.
3. Wang, J., *Analytical Electrochemistry*. 3rd ed., Vol. 2006, John Wiley & Sons: New Jersey.
4. Salomé, S.J.A., *Uma alternativa ambiental ao cádmio: ligas nano estruturadas de zinco e estanho*, in *Departamento de Química*. 2009, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto: Porto.
5. Paunovic, M., Schlesinger, M., *fundamentals of Electrochemical Deposition*. 2nd ed., Vol. 2006, John Wiley & Sons: New Jersey.
6. Kanani, N., *Electroplating - Basic Principles, Processes and Practice*. 1st ed., Vol. 2004, Elsevier: Berlin.
7. Brett, A.M.O., Brett, Christopher M. A., *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Vol. 1996, Livraria Almedina: Coimbra.
8. Fernandes, P.M.V., *Nanopartículas para Sensores*, in *Departamento de Química*. 2009, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto: Porto.
9. ; Available from: <http://w3.ualg.pt/~jpinhei/qaII/electroquimica.PDF>.
10. Brett, C.M.A., Brett, Ana Maria Oliveira, *Electroanalysis*. Vol. 1998, Oxford University Press: New York.
11. ; Available from: <http://www.mixedreality.nus.edu.sg/media/mxrwiki/mxrwiki/doku.php?id=fyp:u0607162:u0607162-week11from19-25102009>.
12. Torriero, A.A.J., J. Sunarso, P.C. Howlett, *Electrochimica Acta*
13. bokris,
14. Costa, R.B., *Estudo de interfaces electroquímicas Hg/líquidos iónicos*, in *departamento de Química*. 2008, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto: Porto.
15. Aliaga, C., C.S. Santos, S. Baldelli, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 3683-3700
16. Costa, R., C.M. Pereira, F. Silva, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 11125-11132
17. Costa, R., M. Figueiredo, C.M. Pereira, F. Silva, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8916-8920
18. Figueiredo, M., C. Gomes, R. Costa, A. Martins, C.M. Pereira, F. Silva, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2630-2634
19. Budevski, E., G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2559-2574
20. Carraro, C., R. Maboudian, L. Magagnin, *Surface Science Reports* 62 (2007) 499-525
21. Gunawardena, G., G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 138 (1982) 225-239
22. Bicelli, L.P., Bozzini, B., Mele, C., DÚrzo, L. , *Int. J. Electrochem. Sci* 3 (2008) 356-408
23. Palomar-Pardavé, M., I. González, A.B. Soto, E.M. Arce, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 443 (1998) 125-136
24. Nichols, R.J., E. Bunge, H. Meyer, H. Baumgärtel, *Surface Science* 335 (1995) 110-119
25. Abbott, A.P., J.C. Barron, G. Frisch, K.S. Ryder, A.F. Silva, *Electrochimica Acta* In Press, Accepted Manuscript
26. Gomes, A., M.I. da Silva Pereira, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 863-871
27. Gomes, A., A.S. Viana, M.I.d.S. Pereira, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) D452-D461

28. E. Budevski, G.S., W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*. Vol. 1996, VCH: Republic federal of Germany.
29. Tassev, V.L., D.F. Bliss, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 4209-4216
30. Milchev, A., *Electrocrystallization - Fundamentals of Nucleation and Growth*. Vol. 2002, Klumer Academic Publishers.
31. Mann, O., G.-B. Pan, W. Freyland, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2487-2490
32. Sánchez, C., E. Leiva, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 458 (1998) 183-189
33. Lorenz, W.J., G. Staikov, *Surface Science* 335 (1995) 32-43
34. Mendoza-Huizar, L.H., J. Robles, M. Palomar-Pardavé, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521 (2002) 95-106
35. Bewick, A., B. Thomas, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 84 (1977) 127-140
36. Green, M.P., K.J. Hanson, R. Carr, I. Lindau, *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990) 3493-3498
37. Herrero, E., L.J. Buller, H.D. Abruña, *Chemical Reviews* 101 (2001) 1897-1930
38. Carnal, D., P.I. Oden, U. Müller, E. Schmidt, H. Siegenthaler, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1223-1235
39. MANNE, S., P.K. HANSMA, J. MASSIE, V.B. ELINGS, A.A. GEWIRTH, *Science* 251 (1991) 183-186
40. Soldo, Y., E. Sibert, G. Tourillon, J.L. Hazemann, J.P. Lévy, D. Aberdam, R. Faure, R. Durand, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3081-3091
41. Hammond, J.S., N. Winograd, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 80 (1977) 123-127
42. Markovic, N., P.N. Ross, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 330 (1992) 499-520
43. Bouamrane, F., A. Tadjeddine, R. Tenne, J.E. Butler, R. Kalish, C. Lévy-Clément, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 134-140
44. Swathirajan, S., S. Bruckenstein, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 146 (1983) 137-155
45. Chen, C.H., S.M. Vesecky, A.A. Gewirth, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 451-458
46. Oyamatsu, D., M. Nishizawa, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *Langmuir* 14 (1998) 3298-3302
47. El Abedin, S.Z., E.M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 1111-1116
48. Finney, E.E., R.G. Finke, *Journal of Colloid and Interface Science* 317 (2008) 351-374
49. D'Ajello, P.C., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 573 (2004) 29-35
50. Gunawardena, G.A., Hills, G. J., Montenegro, I. , *Rev. Port. Quím.* 23 (1981) 153 - 161
51. Hyde, M.E., R.G. Compton, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 549 (2003) 1-12
52. Raeissi, K., A. Saatchi, M.A. Golozar, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 635-642
53. Levi, M.D., E. Markevich, C. Wang, D. Aurbach, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600 (2007) 13-22
54. Beshore, A.C., B.J. Flori, G. Schade, T.J. O'Keefe, *Journal of Applied Electrochemistry* 17 (1987) 765-772
55. Li, Y.G., W. Chrzanowski, A. Lasia, *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 843-852
56. Randriamahazaka, H., V. Noël, C. Chevrot, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 472 (1999) 103-111
57. Miranda-Hernandez, M., I. Gonzalez, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) C220-C228

58. Palomar-Pardavé, M., M. Miranda-Hernández, I. González, N. Batina, *Surface Science* 399 (1998) 80-95
59. Gómez, H., R. Henríquez, R. Schrebler, R. Córdova, D. Ramírez, G. Riveros, E.A. Dalchiele, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1299-1305
60. Shirage, P.M., Shivagan, D. D., Kalubarme, R. S., GanesanV., Pawar, S. H. , *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2008) 065009
61. Mendoza-Huizar, L.H., J. Robles, M. Palomar-Pardavé, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 545 (2003) 39-45
62. Alvarez, A.E., D.R. Salinas, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 566 (2004) 393-400
63. Hwang, B.-J., R. Santhanam, Y.-L. Lin, *Electroanalysis* 15 (2003) 115-120
64. Scharifker, B., G. Hills, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 879-889
65. Ghodbane, O., L. Roué, D. Bélanger, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5843-5855
66. Yang, M., Z. Hu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 583 (2005) 46-55
67. Kelaidopoulou, A., G. Kokkinidis, A. Milchev, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 444 (1998) 195-201
68. Lin, Y.-F., I.W. Sun, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 2771-2777
69. Philipp, R., U. Retter, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1581-1585
70. Krumm, R., B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3255-3262
71. Inamdar, A.I., S.H. Mujawar, S.B. Sadale, A.C. Sonavane, M.B. Shelar, P.S. Shinde, P.S. Patil, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 864-870
72. Yu, J., H. Cao, Y. Chen, L. Kang, H. Yang, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 474 (1999) 69-73
73. Jiang, T., M.J. Chollier Brym, G. Dubé, A. Lasia, G.M. Brisard, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 10-18
74. Grujicic, D., B. Pesic, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2678-2690
75. Jiang, T., M.J. Chollier Brym, G. Dubé, A. Lasia, G.M. Brisard, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1-9
76. He, P., H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, *Langmuir* 20 (2004) 10260-10267
77. Palomar-Pardavé, M., B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4736-4745
78. Milchev, A., T. Zapryanova, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2926-2933
79. Milchev, A., T. Zapryanova, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4916-4921
80. Zapryanova, T., A. Hrussanova, A. Milchev, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600 (2007) 311-317

## **Capítulo 3 – Técnicas e metodologias experimentais**

Neste capítulo são apresentadas as técnicas e as condições experimentais, assim como a instrumentação utilizada para levar a cabo a realização deste estudo.

### **3.1 Técnicas experimentais**

No decorrer deste trabalho foram utilizadas várias técnicas experimentais que tiveram como por objectivo contribuir para um esclarecimento dos mecanismos envolvidos na electrodeposição de crómio metálico a partir de banhos de crómio (III). Os banhos utilizados foram preparados com base em misturas de cloreto de colina e cloreto de crómio (III) hexahidratado. As técnicas utilizadas foram a:

- voltametria cíclica, como uma primeira abordagem ao comportamento electroquímico do DES em questão;
- cronoamperometria, com o objectivo de se estudar os mecanismos de nucleação e crescimento que poderão estar envolvidos na electrodeposição do crómio;
- microbalança de quartzo (QCM), como técnica complementar de estudo electroquímico;
- técnicas de microscopia óptica como microscopia electrónica de varrimento (SEM) e a microscopia de força atómica (AFM) no sentido de se obter informação sobre a morfologia dos depósitos.

#### **3.1.1 Voltametria cíclica**

A voltametria cíclica é das técnicas mais utilizadas para obter informação qualitativa e/ou quantitativa de reacções electroquímicas. Este facto resulta da capacidade desta técnica de fornecer informação rápida acerca da termodinâmica e da cinética deste tipo de reacções, para além de se obter informação sobre reacções de adsorção ou reacções acopladas a processos electroquímicos. Em particular fornece os potenciais de oxidação-redução das espécies electroactivas em solução<sup>[1, 2]</sup>.

Existem dois métodos de varrimento de potencial a velocidade constante: a voltametria de varrimento linear e a voltametria cíclica. A voltametria consiste no

varrimento do potencial a uma velocidade constante aplicado a um eléctrodo de trabalho. Na voltametria de varrimento linear faz-se o varrimento do potencial apenas num sentido, do potencial inicial,  $E_{\text{inicial}}$ , para o potencial final,  $E_{\text{final}}$ . Na voltametria cíclica utilizam-se valores de potencial em forma de uma onda triangular, perfazendo um ciclo ou múltiplos ciclos (Fig. 3. 1(a))<sup>[1]</sup>. Durante o varrimento do potencial obtém-se, através de um potencióstato, a intensidade de corrente resultante da aplicação dos potenciais, designando-se por voltamograma cíclico a representação da intensidade de corrente em função do potencial aplicado ( $i = f(E)$ ). A Fig. 3. 1(b) representa um voltamograma cíclico típico obtido para um sistema reversível<sup>[1, 3]</sup>.

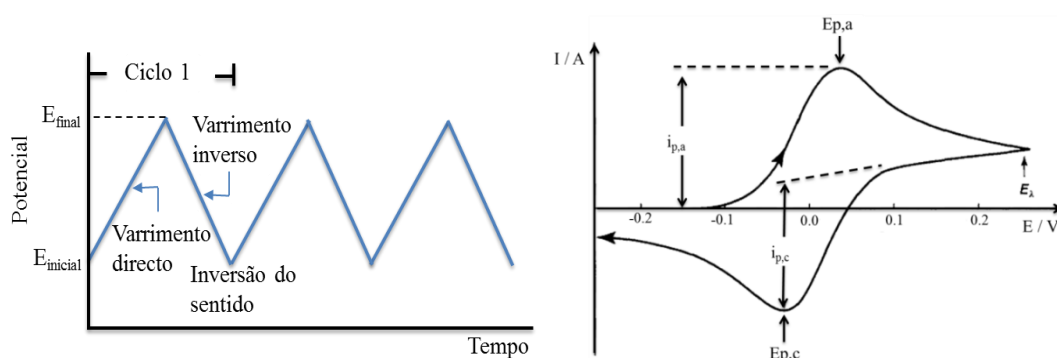


Fig. 3. 1 – a) Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica; b) Voltamograma cíclico típico para um sistema reversível<sup>[1, 3, 4]</sup>.

Pela observação da Fig. 3. 1(b) pode-se verificar que inicialmente em solução existe apenas a espécie redutora (*Red*). O varrimento anódico (no sentido onde ocorre a oxidação) inicia-se a um potencial onde não se observa a oxidação e à medida que se aproxima o potencial de oxidação da espécie a intensidade de corrente anódica começa a aumentar até atingir a intensidade de corrente máxima do pico anódico ( $i_{p,a}$ )<sup>[5]</sup>. Após ser ultrapassada a região onde ocorre a oxidação (após o  $E_{p,a}$  a oxidação continua) o potencial é invertido e as moléculas na forma oxidada (*Ox*) (geradas no varrimento anódico e que se encontram na proximidade da superfície) são reduzidas tornando-se em moléculas na forma reduzida (*Red*), resultando assim num pico catódico ( $E_{p,c}, i_{p,c}$ )<sup>[2]</sup>. Os gradientes de concentração na camada de difusão junto à superfície do eléctrodo determinam a forma dos picos nos voltamogramas cíclicos. Após se atingir o máximo de corrente, o fornecimento da espécie electroactiva junto ao eléctrodo começa a diminuir, o que resulta numa diminuição da intensidade de corrente, segundo um perfil proporcional a  $t^{-1/2}$ , se o processo for controlado por difusão<sup>[2, 5]</sup>.

Em voltametria cíclica, para além dos valores dos potenciais também é importante considerar outros parâmetros como velocidade de varrimento, direcção do varrimento e os



saltos de potencial (que determina os intervalos de potenciais em que se obtém uma medição).

A interpretação dos voltamogramas cíclicos é feita com base em quatro parâmetros característicos de cada sistema: as correntes de pico (anódica e catódica) e os potenciais de pico correspondentes. Nicholson e Shain desenvolveram uma metodologia que permite a simulação das respostas experimentais obtidas a partir da voltametria cíclica<sup>[1]</sup>.

Para sistemas reversíveis a intensidade de corrente de pico,  $i_p$ , em amperes, é dada pela equação de Randles-Sevcik<sup>[1, 4]</sup>:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.1)$$

onde  $n$  é o número de electrões transferidos,  $A$  representa a área do eléctrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $c$  é a concentração ( $\text{mol.dm}^{-3}$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) e  $\nu$  é a velocidade de varrimento ( $\text{V.s}^{-1}$ ). Segundo a equação 3.1 a intensidade de corrente é directamente proporcional à concentração da espécie electroactiva e aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varrimento. Esta dependência da velocidade de varrimento é indicativa de que a reacção é controlada pelo transporte de massa. Aumentando a velocidade de varrimento a posição do pico não varia, mas as intensidades de corrente de pico anódica e catódica aumentam proporcionalmente com o aumento da velocidade de varrimento, de modo que a razão entre os picos, anódico e catódico, é aproximadamente 1. Esta razão pode ser fortemente afectada pela existência de reacções químicas acopladas ao processo de oxidação-redução<sup>[1]</sup>.

O potencial de pico,  $E_p$ , está relacionado com o potencial formal do processo de oxidação-redução. O potencial formal para um sistema reversível está centrado entre o  $E_{p,a}$  e o  $E_{p,c}$  e é dado por<sup>[1]</sup>:

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (3.2)$$

A separação dos potenciais de pico (para um sistema reversível) é dado por<sup>[1]</sup>:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0,059}{n} V \quad (3.3)$$

Assim a separação dos picos pode ser utilizada para determinar o número de electrões transferidos e como um critério para avaliação de um comportamento Nernstiano. Deste modo um processo de transferência rápido envolvendo um electrão apresenta um valor de  $\Delta E_p$  de aproximadamente 59 mV. Os valores de potencial de pico para os processos anódico e catódico, são independentes da velocidade de varrimento. É ainda possível relacionar o potencial de meia onda ( $E_{p/2}$ , onde a intensidade de corrente é

metade da corrente de pico) com o potencial de meia onda polarográfico,  $E_{1/2}$ , da seguinte forma <sup>[1]</sup>:

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0,028}{n} V \quad (3.4)$$

onde o sinal é positivo no caso de um processo de redução.

Para transferências multieletrónicas (reversíveis) o voltamograma cíclico consiste em vários picos distintos se os valores de  $E^0$  para os passos individuais forem sucessivamente maiores e estiverem bem separados <sup>[4]</sup>.

A situação é bastante diferente quando a reacção de oxidação-redução é lenta ou quando é acoplada com uma reacção química. Normalmente são estes casos não ideais que têm maior interesse e para os quais o poder de diagnóstico da voltametria cíclica possui maior utilidade. Esta informação é geralmente obtida por comparação entre os voltamogramas experimentais e os obtidos por simulações teóricas. A compensação da queda óhmica é crucial para estas aplicações de diagnóstico da voltametria cíclica para se evitar interferências devidas à resistência da solução <sup>[1]</sup>.

Para processos irreversíveis (em que a troca de electrões é lenta) os picos individuais são de tamanho reduzido e muito separados. Sistemas irreversíveis são caracterizados por um desvio do pico de potencial com a velocidade de varrimento que pode ser traduzido pela seguinte equação <sup>[1]</sup>:

$$E_{p,a} = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[ 0,78 - \ln \frac{k^0}{D^2} + \ln \left( \frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (3.5)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de transferência e  $n_a$  é o número de electrões envolvido no passo de transferência de carga. Assim  $E_p$  ocorre a potenciais mais elevados que  $E^0$ , estando o sobrepotencial relacionado com  $k^0$  e  $\alpha$ . Independentemente do valor de  $k^0$ , o deslocamento do pico pode ser compensado por uma alteração apropriada na velocidade de varrimento. O potencial de pico e o potencial de meia onda (a 25 °C) vão diferir de  $48/(\alpha n)$  mV, diminuindo a intensidade de corrente de pico e aumentando a separação dos picos anódico e catódico à medida que  $\alpha n$  diminui <sup>[1]</sup>.

A corrente de pico é dada por <sup>[1, 4]</sup>:

$$i_{p,a} = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.6)$$

e é proporcional à concentração total, mas mais baixa em altura (dependendo do valor de  $\alpha$ ).

No caso de processos quasi-reversíveis ( $10^{-5} < k^0 < 10^{-1} \text{ cm.s}^{-1}$ ) a intensidade de corrente é controlada quer por transferência de carga quer por transporte de massa. A forma do voltamograma cíclico é função de  $k^0/\sqrt{\pi a D}$  (onde  $a = nFv/RT$ ). À medida que  $k^0/\sqrt{\pi a D}$  aumenta o processo aproxima-se de um caso reversível. Para valores pequenos de  $k^0/\sqrt{\pi a D}$  (isto é a velocidades de varrimento muito rápidas,  $v$  grande) o sistema comporta-se como um caso irreversível. Globalmente os voltamogramas de um sistema quasi-reversível possuem intensidades de pico mais baixas e maior separação dos picos de potencial quando comparados com sistemas reversíveis<sup>[1, 5]</sup>.

Os voltamogramas cíclicos poderão apresentar um aspecto um pouco diferente do apresentado anteriormente quando ocorre a electrodeposição de uma espécie electroactiva. Um exemplo desta situação é apresentado na Fig. 3. 2, onde é possível observar que, após a inversão do sentido do varrimento de potencial, ocorre um cruzamento dos perfis catódico e anódico. Esta observação é típica da formação de uma nova fase envolvendo nucleação<sup>[6]</sup>.

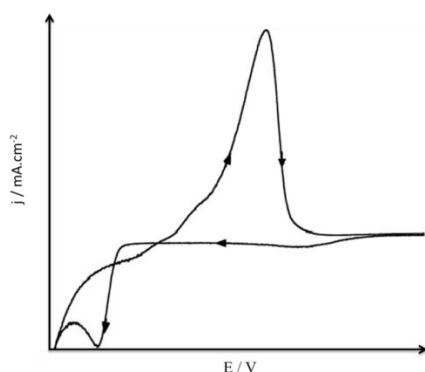


Fig. 3. 2 – Voltamograma cíclico típico obtido para o sistema  $\text{CoCl}_2$  em  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , num eléctrodo de ouro<sup>[6]</sup>.

A quantidade de carga obtida da integração da intensidade de corrente em função do tempo fornece informação acerca do número de moles reduzidas ou oxidadas da espécie electroactiva que participa na reacção e permite inferir sobre a possível existência de uma reacção ou fenómeno paralelo à redução das espécies, como é o caso da libertação de hidrogénio. As experiências voltamétricas podem fornecer informação sobre a eficiência do processo de electrodeposição, ao permitir o cálculo da razão das cargas catódica ( $Q_c$ ) e anódica ( $Q_a$ ), assim como sobre a possível alteração da superfície do eléctrodo, após as reacções de redução e oxidação<sup>[2]</sup>.

### 3.1.2 Espectroscopia de impedância acústica (realizada com uma microbalança de cristal de quartzo – QCM)

A literatura relativa à técnica de microbalança de quartzo (QCM) e à sua análoga electroquímica (microbalança de cristal de quartzo electroquímica – EQCM) é vasta<sup>[7-17]</sup>.

Quando a microbalança de cristal de quartzo foi primeiramente introduzida, em 1959<sup>[18]</sup>, representou um grande passo no sentido de se conseguir medir variações de massa. Até essa altura medições de rotina permitiam uma precisão de 0,1 mg e medições muito sensíveis poderiam atingir um limite de precisão de 0,3  $\mu\text{g}$ , com condições experimentais bastante controladas. A técnica de QCM permitiu alargar esta sensibilidade em duas ou três ordens de grandeza<sup>[7, 14]</sup>.

A QCM é um método electro-acústico e uma ferramenta útil para o estudo de reacções interfaciais e para a determinação da espessura de filmes finos baseando-se na medição simultânea de variações de massa na superfície do eléctrodo com parâmetros electroquímicos, pela utilização de potencióstato acoplado<sup>[1, 16, 19, 20]</sup>. A microbalança é composta por um cristal de quartzo, que pertence a uma família de cristais que apresenta comportamento piezoeléctrico (materiais que geram um potencial eléctrico em resposta a uma pressão mecânica), colocado entre dois eléctrodos, como se mostra na Fig. 3. 3, formando uma “sanduiche”, que induz um campo eléctrico. Este campo eléctrico produz uma oscilação mecânica no seio do disco de quartzo, sendo que a frequência de ressonância deste oscilador sofre alterações devido a reacções de superfície envolvendo variações de massa, ainda que pequenas<sup>[1, 15, 21]</sup>. A oscilação da ressonância é conseguida por inclusão do cristal num circuito de oscilação onde as oscilações eléctricas e mecânicas estão próximas da frequência fundamental do cristal. Esta frequência depende da espessura do disco do cristal, da sua estrutura química, da sua forma e massa<sup>[15]</sup>.

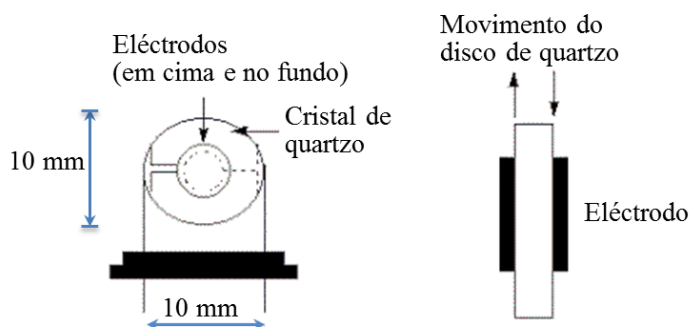


Fig. 3. 3 – Cristal de quartzo utilizado numa EQCM<sup>[22]</sup>.

A QCM é um dispositivo de cisalhamento em que uma onda acústica se propaga numa direcção perpendicular à superfície do cristal. Para que tal ocorra o disco de cristal de quartzo tem de ser cortado com uma orientação específica em relação aos eixos do cristal, como se ilustra na Fig. 3. 4 com os cortes AT e BT<sup>[15]</sup>.

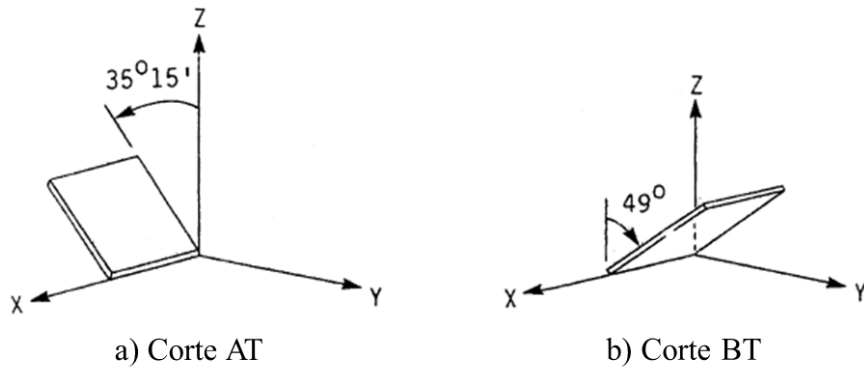


Fig. 3. 4 – Cortes do cristal de quartzo a) corte AT e b) corte BT<sup>[15]</sup>

A deposição ou adsorção de um filme fino no cristal de quartzo, diminui a frequência de oscilação em proporção à massa do filme depositado. A variação de massa provocada pela adsorção ou deposição de uma substância de uma fase gasosa pode ser relacionada directamente com a variação de frequência através da equação de Sauerbrey<sup>[1, 7, 9, 17, 20, 23]</sup>.

$$\Delta f = -C_m \Delta m \quad (3.7)$$

sendo  $C_m$  uma constante, representando a sensibilidade à massa e que está relacionada com propriedades do quartzo e com as dimensões do cristal:

$$C_m = \frac{2 f_0^2}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (3.8)$$

onde  $f_0$  a frequência de ressonância do cristal (Hz) (antes da variação de massa),  $A$  a área do eléctrodo ( $cm^2$ ),  $\mu_q$  é o módulo de cisalhamento do cristal de quartzo ( $\mu = 2,95 g.cm^{-1}.s^{-2}$ ),  $\rho_q$  é a densidade do quartzo ( $\rho = 2,65 g.cm^{-3}$ ) e  $\Delta m$  é a densidade de massa adicionada, em unidades de  $g.cm^{-2}$ . Esta expressão apenas se aplica em fase gasosa em condições normais de pressão e temperatura, uma vez que só nesse caso a variação da frequência se deve apenas à massa depositada ou adsorvida. O sinal negativo indica que uma diminuição de massa corresponde a um aumento da frequência e vice-versa. A excelente sensibilidade do EQCM baseia-se na equação de Sauerbrey e podem ser detectadas variações de massa, *in situ*, de  $1 ng.cm^{-2}$  [1, 16]. Esta equação pode ser aplicada

apenas quando o filme obtido é rígido e de espessura mais fina que o comprimento de onda das oscilações de cisalhamento<sup>[7]</sup>. A espessura do filme formado é dada por:

$$d = \left( \frac{\Delta m}{A} \right) \left( \frac{1}{\rho_f} \right) \quad (3.9)$$

onde  $\rho_f$  é a densidade do material do filme.

Quando um cristal é mergulhado numa solução, a natureza da interacção entre o líquido e a superfície, o tipo de rugosidade, e tensões internas podem afectar a resposta do cristal de quartzo e a frequência de oscilação depende do solvente utilizado<sup>[7, 15, 24]</sup>. É importante saber quais os factores que determinam a frequência para a compreensão do mecanismo de oscilação do cristal em solução e para o seu desenvolvimento como sensores no meio líquido. Quando a camada sobre o cristal é densa, a relação entre  $\Delta f$  e  $\Delta m$  (equação 3.7) deixa de ser linear, sendo necessário acrescentar algumas correcções<sup>[15]</sup>. A frequência de oscilação do cristal de quartzo muda drasticamente quando este entra em contacto com um líquido, para além do facto de o movimento de cisalhamento na superfície gera movimento do líquido junto à interface. A oscilação da superfície gerar um fluxo laminar plano no líquido, o que provoca uma diminuição da frequência proporcional a  $(\rho\eta)^{1/2}$  onde  $\rho$  e  $\eta$  representam a densidade e a viscosidade do líquido respectivamente, obtendo-se<sup>[7, 15]</sup>:

$$\Delta f = f_0^{3/2} \left( \frac{\rho\eta}{\pi\mu_q\rho_q} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

A profundidade de penetração desta onda depende de  $\left( \pi f_0 \eta_q \rho_q \right)^{-1/2}$ . Kanasawa e Gordon salientaram que  $\Delta f$  é função linear de  $(\eta\rho)^{1/2}$  em solução, com excepção de soluções de sais com elevada quantidade de polímeros<sup>[15]</sup>.

A diferença da frequência de ressonância entre o cristal sem o líquido e após a adição deste pode ser medida com um analisador de rede (“network analyzer”) que mede a impedância eléctrica do cristal de quartzo em função da frequência sem recorrer à amplificação ou à oscilação, como se ilustra na Fig. 3. 5. A frequência de ressonância e a largura de banda a meia altura são derivadas por ajuste destes espectros com curvas de ressonância.

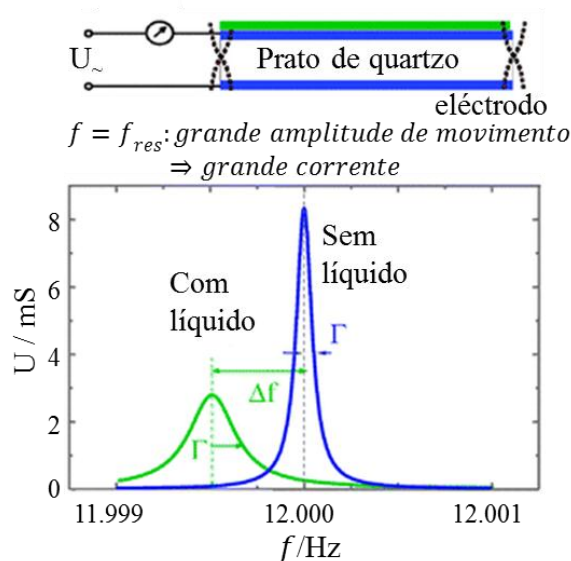


Fig. 3. 5 – Análise da impedância baseia-se na curva da admitância eléctrica. Os parâmetros centrais de medição são a frequência de ressonância,  $f_{res}$ , e a largura da banda,  $2\Gamma$ <sup>[14]</sup>.

A maioria dos instrumentos de QCM comerciais utilizam uma técnica derivativa de bloqueio de frequência para monitorizar a frequência de ressonância do cristal em função do tempo, do potencial ou outra perturbação externa. Contudo esta técnica não funciona bem quando se utilizam sistemas com líquidos iónicos porque uma das suas propriedades físicas é a elevada viscosidade, o que atenua e amortece fortemente a ressonância do cristal. Com a utilização da espectroscopia de impedância acústica todo o espectro de ressonância do cristal pode ser registado e o subsequente ajuste a estes espectros facilita a extracção do pico de frequência e o componente real da impedância para o circuito do cristal. Isto é particularmente útil para a análise pois a impedância eléctrica do circuito do cristal está ligada às perdas mecânicas que podem ocorrer na interface cristal/líquido. Estas perdas são características dessa interface especificamente, fornecendo informação quantitativa potencialmente útil acerca da rugosidade da superfície e da densidade. Adicionalmente, é possível avaliar de uma forma empírica estas perdas mecânicas a partir do factor  $Q$  de admitância da curva de ressonância. Como consequência, o factor  $Q$  fornece uma ideia da rugosidade da interface sólido/líquido para além de proporcionar uma medida de diagnóstico para se validar a conversão da variação da frequência,  $\Delta f$ , para variação de massa. O factor  $Q$  é definido como<sup>[13, 25, 26]</sup>:

$$Q = \frac{f_0}{w} \quad (3. 11)$$

onde  $f_0$  é o valor de frequência no centro de ressonância (máximo de admitância) e  $w$  é a largura total do pico a meia altura. Tais curvas de ressonância são convencionalmente

apresentadas como curvas de frequência e admitância,  $U$  (Siemens), onde a admitância é o recíproco de impedância,  $Z$  (Ohm) <sup>[13]</sup>.

As representações gráficas da impedância acústica (admitância) para o cristal de quartzo antes e após a deposição fornecem informação acerca das perdas viscoelásticas a partir da comparação do factor  $Q$  antes e após a deposição. Assim, se a razão entre  $Q_{dps}/Q_{antes}$  for próxima de 1 as perdas não são significativas indicando a formação de um filme rígido, permitindo a conversão quantitativa da variação da frequência para a massa depositada usando a equação de Sauerbrey <sup>[25]</sup>.

### 3.1.3 Cronoamperometria

A cronoamperometria resulta da aplicação de um salto de potencial e consiste no estudo da variação de intensidade de corrente com o tempo. O potencial parte de um valor em que a espécie electroactiva não reage, para  $t = 0$ , para um valor em que ocorre a reacção desta espécie, como se ilustra na Fig. 3. 6(a) <sup>[4]</sup>. O resultado após a aplicação deste salto de potencial é um impulso de corrente que se extingue com o tempo à medida que a espécie electroactiva é consumida junto à superfície do eléctrodo. A representação  $i = f(t)$  é designada por cronoamperograma (Fig. 3. 6(b)). Sobreposta à corrente faradaica encontra-se uma contribuição de corrente capacitiva que resulta dos rearranjos de cargas que ocorre na dupla camada e que se extingue mais rapidamente que a primeira <sup>[4, 5]</sup>.

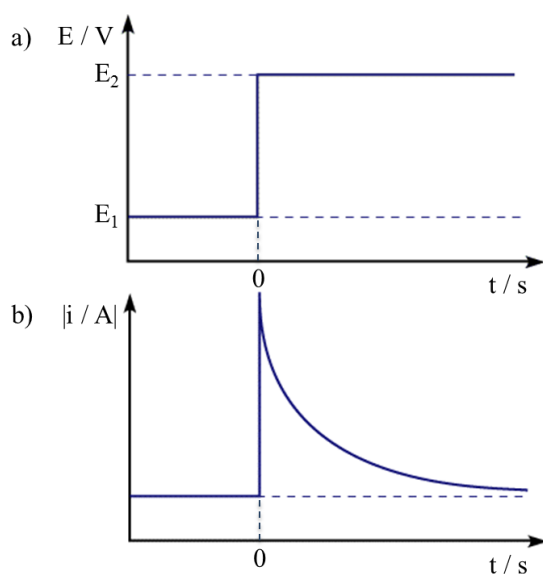


Fig. 3. 6 – Representação esquemática de a) salto de potencial; b) Cronoamperograma obtido a partir do salto de potencial <sup>[1, 4]</sup>.



Uma vez que normalmente são utilizados eléctrodos de trabalho estacionários e sem agitação do electrólito, o transporte de massa é devido somente à difusão das espécies do seio da solução para a superfície do substrato, pelo que a curva  $i = f(t)$  reflecte a variação do gradiente de concentração na vizinhança da superfície do eléctrodo<sup>[1, 2]</sup>.

A corrente decai com o tempo (para um eléctrodo planar) segundo a equação de Cottrell (equação 2.16), embora possam ocorrer desvios a este comportamento para tempos mais longos (normalmente para  $t > 100$  s) como resultado de efeitos de convecção naturais, devido a reacções químicas acopladas e quando se utilizam eléctrodos não-planares ou microeléctrodos. No último caso, devido a uma elevada contribuição da difusão radial, é obtida uma intensidade de corrente independente do tempo (proporcional à concentração) para  $t > 0,1$  s<sup>[1]</sup>.

A cronoamperometria é frequentemente usada para estudar mecanismos de processos de eléctrodo para medir coeficientes de difusão de espécies electroactivas ou áreas superficiais dos eléctrodos de trabalho. Algumas das aplicações analíticas da cronoamperometria dependem da aplicação de saltos de potencial repetidos, em intervalos de tempo fixos<sup>[1]</sup>.

As experiências com saltos de potencial podem também ser utilizadas para se obter a relação de carga em função do tempo ( $Q = f(t)$ ). Isto pode ser conseguido através da integração da intensidade de corrente resultante do salto de potencial e pela adição de correcções à carga, devido aos rearranjos de cargas que ocorrem na dupla camada ( $Q_{dl}$ ) e à reacção de espécies adsorvidas ( $Q_i$ )<sup>[1]</sup>:

$$Q = \frac{2nFAcD^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + Q_i \quad (3.12)$$

Este procedimento para a medição de carga, conhecido como cronocoulometria, é particularmente útil para medir a quantidade de reagentes adsorvidos (devido à capacidade de separar as cargas produzidas pelas espécies adsorvidas das cargas referentes às espécies em solução). A representação da carga,  $Q$ , em função de  $t^{1/2}$ , conhecida como representação de Anson, dá origem a um ponto de intercepção em  $t = 0$  que corresponde à soma de  $Q_{dl}$  com  $Q_i$ . O valor de  $Q_i$  poderá ser estimado por subtracção da intercepção obtida numa experiência idêntica mas na ausência das espécies que possam sofrer adsorção<sup>[1]</sup>.

### 3.1.5 Espectroscopia electrónica de varrimento (SEM)

A espectroscopia electrónica de varrimento (SEM) permite a observação e caracterização heterogénea de materiais orgânicos e inorgânicos numa escala de nanómetros (nm) ou micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). A popularidade do SEM advém da sua capacidade de obter imagens tridimensionais de superfícies de uma grande variedade de materiais<sup>[27]</sup>. No SEM a área ou o micro-volume a ser analisado é irradiado com um feixe de electrões finamente focado que pode “varrer” a superfície de modo a obter-se a imagem ou pode ser estático de modo a obter-se uma análise numa dada posição. O tipo de sinais gerados a partir da interacção do feixe de electrões com a amostra inclui electrões secundários, electrões retrodifundidos, raios-X e outros fótons de várias energias. Estes sinais são obtidos a partir de emissões específicas de partes da amostra e podem ser utilizados para examinar muitas características da amostra, como topografia da superfície, cristalografia, composição, entre outros<sup>[27]</sup>. A imagem é construída mapeando-se a intensidade do sinal gerado em cada ponto da amostra bombardeada pelo feixe de electrões. Os sinais de imagem mais importantes produzidos pela amostra são os de electrões secundários e os retrodifundidos porque estes são afectados pelo resultado de diferenças topográficas da superfície. A emissão de electrões secundários permite a obtenção de imagens com uma resolução próxima do tamanho do feixe de electrões focalizado. A aparência tridimensional das imagens é devida à grande profundidade de campo do microscópico de varrimento electrónico bem como do efeito de relevo da sombra dos electrões secundários e do contraste dos retrodifundidos<sup>[27]</sup>.

Como o resultado do bombardeamento electrónico, também são emitidos, no SEM, raios-X característicos da amostra. A análise da radiação X emitida pela amostra pode fornecer informação/identificação qualitativa, mas também semi-quantitativa<sup>[27]</sup>.

Os dois maiores componentes do SEM são a coluna de electrões e o computador de controlo e aquisição de dados. A coluna de electrões consiste numa fonte de electrões, que gera e acelera os electrões, e um conjunto de lentes electromagnéticas que influenciam o percurso dos electrões. A Fig. 3. 7 ilustra os constituintes mais importantes de um SEM.

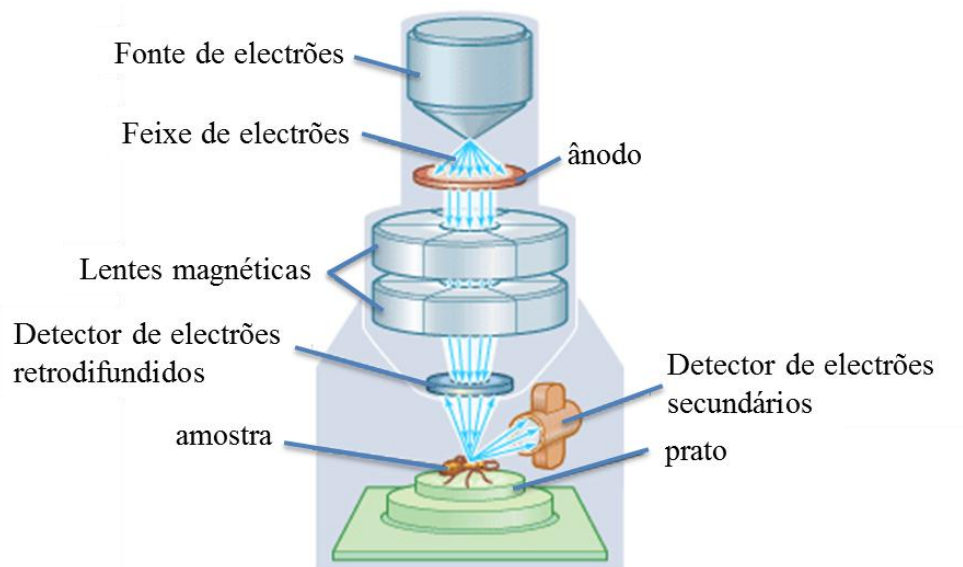


Fig. 3. 7 – Ilustração dos constituintes mais importantes de um microscópio electrónico de varrimento<sup>[27, 28]</sup>.

### 3.1.6 Microscopia de Força atómica (AFM)

A microscopia de força atómica foi primeiramente descrita por Binnig et al.<sup>[29]</sup> como uma nova técnica para geração de imagens da topografia de superfícies com elevada resolução. Esta técnica foi criada para superar as limitações da microscopia de varrimento por efeito de túnel (scanning tunnelling microscope (STM)), que apenas permitia obter imagens de superfícies condutoras, em vácuo<sup>[30]</sup>. O AFM pode ser utilizada no estudo de processos e materiais usados numa série de tecnologias que envolvem áreas como a electrónica, as telecomunicações, a biologia, a química, e as indústrias de energia e aeroespaciais. Os materiais estudados podem englobar coberturas finas e densas, materiais cerâmicos, compósitos, vidros, membranas sintéticas e biológicas, metais, polímeros e semicondutores. O AFM é também aplicado na investigação de fenómenos como a abrasão, a adesão, a limpeza, a corrosão, a fricção, lubrificação, dobragem e polimento. Esta técnica permite a visualização e a medição de estruturas superficiais com grande resolução e precisão. Permite, por exemplo, obter imagens que mostrem o arranjo de átomos individuais na amostra ou visualizar as estruturas de moléculas individuais<sup>[30]</sup>.

No AFM é obtida por interacção física entre uma ponta (sonda) aguçada e a superfície da amostra, construindo um mapa topográfico da superfície. Os dados do AFM são então tratados de modo a obter-se uma imagem como se de um microscópio óptico se

tratasse<sup>[31]</sup>. Assim a técnica de AFM permite obter informações acerca da topografia de uma amostra; medir a fricção entre a ponta e a amostra, a elasticidade ou a rugosidade da amostra<sup>[32]</sup>.

Com esta técnica mede-se a força entre a ponta e a superfície da amostra. Esta força é muito pequena por isso, o sistema de detecção não a mede directamente. Em vez disso, ele “sente” a deflexão da mola em folha ou alavanca. Podemos encontrar vários sistemas de detecção, sendo o mais comum o sistema baseado num feixe óptico, em que este é reflectido através da superfície espelhada na parte de trás do “cantilever” até ao fotodetector. Neste sistema, uma pequena deflexão da alavanca faz com que haja uma variação da posição do feixe que é sentida pelo fotodetector. O esquema do sistema de detecção é evidenciado na Fig. 3. 8, onde se observa que a ponta, afiada, encontra-se na extremidade da alavanca ou alavanca, digitalizando linha a linha a superfície da amostra<sup>[30]</sup>.

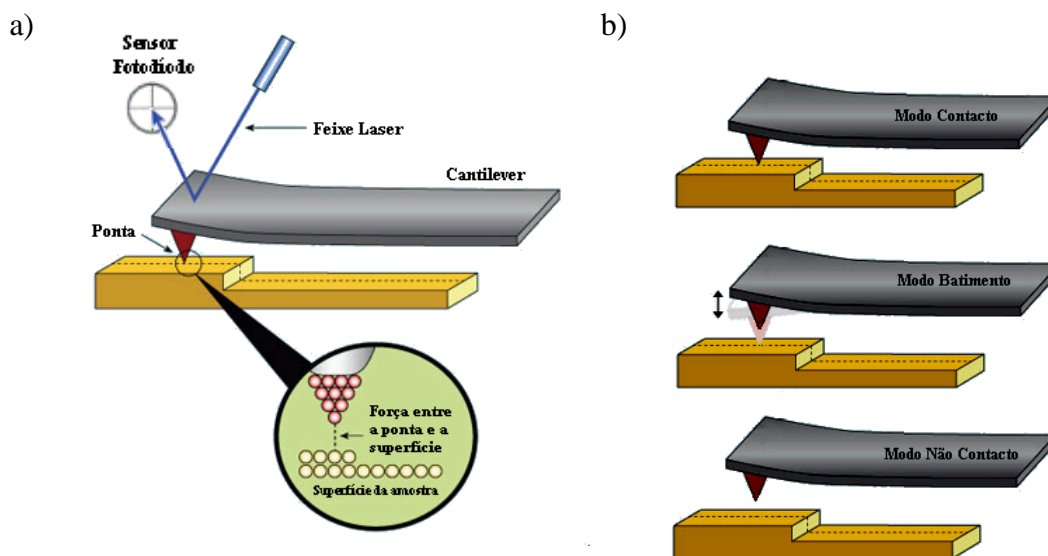


Fig. 3. 8 – Representação esquemática de: (a) funcionamento do AFM; (b) dos diferentes modos de varrimento<sup>[32]</sup>.

Os movimentos oscilantes da alavanca provocam diferentes deflexões. Essas diferenças, captadas no detector, processadas por um computador e armazenadas, sendo transformadas em imagens topográficas da superfície da amostra.

Existem três modos básicos de funcionamento do AFM: modo de contacto, modo de batimento (tapping) e modo de não-contacto (Fig. 3. 8(b)).

O modo de contacto foi o primeiro modo a ser desenvolvido para o AFM e é o mais simples<sup>[31]</sup>. Neste modo a ponta “varre” a amostra através dum leve “contacto físico” com a superfície, produzindo imagens com alta resolução, mas a compressão e as forças geradas, entre a ponta e a superfície, podem causar danos à amostra<sup>[21]</sup>. Este é o mais

rápido de todos os modos topográficos, pois a deflexão da alavanca leva directamente à topografia da superfície<sup>[31]</sup>.

No modo de não-contacto, a ponta oscila a alta-frequência (100 kHz a 1 MHz), a poucos nanómetros acima da superfície (não havendo contacto físico). Este modo não é muito utilizado, devido à instabilidade entre a ponta e as forças adesivas da superfície, e à resolução reduzida dada a distância ponta-amostra<sup>[32]</sup>.

No modo batimento ou intermitente, a ponta oscila a uma dada frequência com uma grande amplitude e contacta a superfície da amostra ao fim de um ciclo de oscilação. Este tipo de varrimento surge para contornar as limitações do modo contacto, uma vez que não é tão fácil provocar danos na superfície da amostra com a passagem da ponta<sup>[32]</sup>.

### 3.2 – Condições experimentais

#### 3.2.1 Preparação do líquido iónico

Este trabalho baseia-se em sistemas formados entre o cloreto de colina (ChCl) (Aldrich, +98%) e o cloreto de crómio (III) hexahidratado ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Fluka; +98,0%), utilizando-se diferentes razões molares destes componentes na presença ou na ausência de água, segundo se mostra na Tabela 3. 1.

Tabela 3. 1 – Razões molares e temperaturas utilizadas na preparação do DES.

Mistura	ChCl: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	% $\text{H}_2\text{O}$ adicionado	T / °C.
1	1:2	0	60
2	2,5:1	20	40

O cloreto de colina foi sempre seco antes de ser utilizado numa estufa a 60 °C, o cloreto de crómio (III) hexahidratado foi utilizado sem qualquer tratamento prévio. As misturas foram preparadas directamente na célula electroquímica, previamente termoestatizada à temperatura desejada, adicionando-se lentamente o cloreto de colina ao sal de crómio sob agitação. Ambas apresentam coloração verde escura, embora a tonalidade da **mistura 1** seja mais escura. Para esta mistura o aquecimento ligeiramente acima dos 60 °C ou a utilização de fluxo de azoto durante um período longo (aproximadamente 6 h) faz com que a solução adquira uma tonalidade avermelhada, acompanhada por aumento da viscosidade e de uma diminuição da condutividade. A condutividade das misturas foi determinada utilizando-se um condutímetro MeterLab CDM210 com sensor de condutividade. Todas as medições foram realizadas com os

líquidos com coloração verde-escura, sendo a condutividade controlada ao longo das mesmas.

### ***3.2.2. Procedimento experimental e equipamentos***

Nas experiências electroquímicas foi utilizada uma célula electroquímica, com sistema de termoeestatização, composta por três eléctrodos, sendo o eléctrodo de trabalho um disco de carbono vítreo (GC), macro (3 mm) e micro (8 e 10  $\mu\text{m}$ ), conforme especificado, o eléctrodo de referência utilizado foi o de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  e o eléctrodo auxiliar um fio de platina. Os eléctrodos de trabalho foram previamente lavados com água ultra-pura, seguida de polimento utilizando alumina, com diferentes tamanhos de grãos (1 – 0,3  $\mu\text{m}$ ) numa base de polimento embebida em água-ultra pura. Posteriormente foram lavados novamente com água ultra-pura e colocados no ultra-sons durante cerca de 10 minutos para se remover qualquer partícula de alumina que eventualmente permanecesse na superfície do eléctrodo. Este modo de preparação do eléctrodo de trabalho dá origem a uma superfície que é ao mesmo tempo lisa e o mais reprodutível possível. Um outro modo a limpeza da superfície dos eléctrodos algumas vezes utilizada foi a limpeza electroquímica, que consistiu em realizar voltamogramas cíclicos numa zona em que não ocorre redução do crómio até se verificar um comportamento, nesta zona de potencial, semelhante ao eléctrodo limpo mecanicamente. O método de limpeza electroquímico foi eficaz apenas em alguns casos.

As experiências voltamétricas, cronoamperométricas e de deposição electroquímica foram efectuadas utilizando-se um Potenciostato Autolab PGSTAT20 controlado pelo software GPES.

Os voltamogramas cíclicos foram sempre iniciados ao potencial de 0V, seguido de um varrimento no sentido anódico até valores em que não ocorre a subida da intensidade de corrente, após o que o potencial é varrido no sentido catódico, sendo o limite negativo do potencial variável conforme o estudo em questão. Este método tem como por objectivo a estabilização do sinal antes da medição dos processos catódicos. A utilização de compensação óhmica foi necessária devido à resistência das soluções, utilizando-se um valor variável consoante os casos.

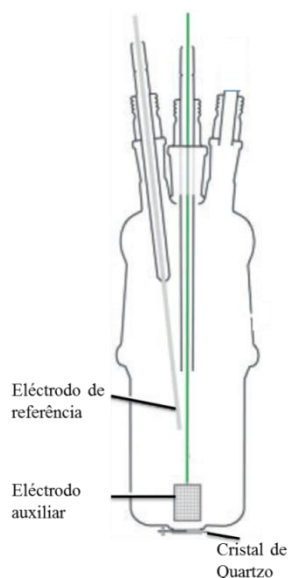
Nos ensaios cronoamperométricos o potencial inicial foi sempre de 0 V. Os ajustes aos cronoamperogramas foram realizados utilizando-se o programa Igor.

As experiências de impedância acústica de QCM foram realizadas utilizando eléctrodos com filmes finos de Au e Pt evaporados em cristais de quartzo de 10 MHz (International Crystal Manufacturing Co., Oklahoma City, USA) polidos, com uma área de eléctrodo piezoeléctrica activa de 0,23 cm<sup>2</sup>. Os espectros de impedância do cristal foram obtidos através da utilização de um analisador de rede, Hewlett Packard HP8751A, ligado a uma unidade de transmissão/reflexão, HP87512A, por um cabo coaxial de 50 Ω, de tal forma que o centro do espectro ficasse perto do centro de ressonância do cristal,  $f_0$  (10 MHz), com uma largura de varrimento típica de 20 a 200 KHz, dependendo da superfície. Os dados obtidos foram ajustados a um modelo de circuito equivalente de Lorentz (equação 3.13).

$$U(f) = a + \frac{R}{R^2 + 16\pi^2 L^2 (f - f_0)^2} \quad 3.13$$

onde  $U(f)/\Omega^{-1}$  é a curva de admitância medida em função da frequência aplicada,  $f$ ,  $R/\Omega$  é o componente real da impedância,  $Z$ ,  $L/Henry$  é a indutância,  $f_0/Hz$  é a frequência central e  $a/\Omega^{-1}$  é a linha de base compensada), incorporando a impedância de entrada (in-phase impedance), a indutância e o centro de frequência com um método iterativo simples usando o Microsoft Excel. Com a finalidade de se obter os espectros de admitância com uma melhor resolução temporal a aquisição dos dados pelo analisador de rede foi controlada pelo programa HP VEE, que possui a capacidade de gravar espectros de impedância a cada segundo, permitindo o estudo sob controlo dinâmico do potencial.. O circuito equivalente de Lorentz é utilizado durante os ajustes para compensar variações na calibração estática do analisador de rede. Em todas as experiências foram obtidos inicialmente os espectros de admitância dos cristais secos, sem qualquer tratamento. Após a realização do estudo, o líquido é retirado, o cristal lavado e seco, obtendo-se de seguida o espectro de admitância do cristal modificado.

As medições electroquímicas realizadas *in situ* com a espectroscopia de impedância acústica foram obtidas utilizando-se uma célula termoestabilizada com 3 eléctrodos, incorporando o cristal de quartzo revestido com Au como o eléctrodo de trabalho, um fio de platina como eléctrodo auxiliar e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl. O cristal é fixo no fundo da célula termoestabilizada de modo a que um lado do cristal se encontre exposto ao líquido, como no esquema da Fig. 3. 9. O potencial do eléctrodo de trabalho foi controlado através de um Autolab PGSTAT12, com software GPES. Realizaram-se dois tipos de estudos com o EQCM, um com voltametria cíclica e outro com cronoamperometria.



**Fig. 3. 9 – Representação esquemática da célula utilizada na experiências de espectroscopia de impedância acústica electroquímica (EQCM)<sup>[33]</sup>.**

Devido ao facto de existirem poucos cristais de platina disponíveis, fizeram-se depósitos de platina em cristais de outro, procedimento que se encontra em anexo no final deste capítulo.

A deposição electroquímica do crómio metálico foi efectuada de três modos diferentes: apenas um salto de potencial, saltos consecutivos de potencial, a um valor fixo de potencial ou aumentando sucessivamente o valor deste (sem limpeza intermédia dos eléctrodos) e fazendo um varrimento com voltametria cíclica, mantendo o potencial durante algum tempo num valor desejado.

### **3.2.3. Caracterização da superfície**

A análise da superfície dos eléctrodos foi realizada utilizando-se a técnica da microscopia electrónica de varrimento (SEM) com dois equipamentos diferentes, o JEOL JSM 35C / Noran Voyager e o FEI QUANTA 400 FEG / EDAX Pegasus X4M. Isto deveu-se à aquisição por parte da entidade fornecedora do serviço, CEMUP, de um novo equipamento, com maior resolução e onde a colocação dos eléctrodos se revelou bastante mais simplificada, podendo estes inclusive ser colocados verticalmente, o que não acontecia com o anterior (JEOL) em que tinham de ser colocados na diagonal devido a excederem a altura máxima admissível para o equipamento em questão. Ainda



relativamente a este equipamento foi necessário revestir as amostras com filme de carbono (espessura aproximada de 20nm), depositado por evaporação de filamento de C.

Em ambos os aparelhos a análise por SEM consistiu na obtenção de imagens de electrões secundários (SE), imagens de electrões retrodifundidos (BE) e micro-análise por raios-X (EDS) da superfície os eléctrodos. A diferença entre os modos SE e BE residem no facto de o primeiro possuir maior sensibilidade e fornecer informação quanto à topografia da superfície enquanto o segundo BE é sensível às diferenças de número atómico médio, o que faz com que elementos com maior número atómico apareçam mais brilhantes neste tipo de imagens. Da micro-análise por raios-X obtém-se informação qualitativa acerca da composição dos depósitos analisados.

## Bibliografia

1. Wang, J., *Analytical Electrochemistry*. 3rd ed., Vol. 2006, John Wiley & Sons: New Jersey.
2. Salomé, S.J.A., *Uma alternativa ambiental ao cádmio: ligas nano estruturadas de zinco e estanho*, in *Departamento de Química*. 2009, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto: Porto.
3. Monk, P., *FUNDAMENTALS OF ELECTRO-ANALYTICAL CHEMISTRY*. Vol. 2005, JOHN WILEY & SONS LTD.
4. Brett, C.M.A., Brett, Ana Maria Oliveira, *Electroanalysis*. Vol. 1998, Oxford University Press: New York.
5. Brett, A.M.O., Brett, Christopher M. A., *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Vol. 1996, Livraria Almedina: Coimbra.
6. Mendoza-Huizar, L.H., J. Robles, M. Palomar-Pardavé, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521 (2002) 95-106
7. Bard, A.J., Rubinstein, Israel, *Electroanalytical Chemistry - A series of advances*. Vol. 2004, Marcel Dekker: New York.
8. Matsubara, H., T. Yonekawa, Y. Ishino, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 402-407
9. Tlili, A., Abdelghani A., Hleli, S., Maaref, Mhamed A. , *Sensors* 4 (2004) 105 - 114
10. Etorki, A.M., A. Robert Hillman, K.S. Ryder, A. Glidle, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 599 (2007) 275-287
11. Abbott, A.P., J. Griffith, S. Nandhra, C. O'Connor, S. Postlethwaite, K.S. Ryder, E.L. Smith, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2033-2039
12. Méndez, A., Díaz-Arista, P., Salgado, L., Meas, Y., Trejo, G., *International Journal of Electrochemical Science* 3 (2008) 918 - 934
13. Abbott, A.P., S. Nandhra, S. Postlethwaite, E.L. Smith, K.S. Ryder, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 3735-3743
14. Johannsmann, D., *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 4516-4534
15. O'Sullivan, C.K., G.G. Guilbault, *Biosensors and Bioelectronics* 14 (1999) 663-670
16. Lu, C.-S., O. Lewis, *Journal of Applied Physics* 43 (1972) 4385-4390
17. Sun, Y.-L., Y.-Z. Chen, R.-J. Wu, M. Chavali, Y.-C. Huang, P.-G. Su, C.-C. Lin, *Sensors and Actuators B: Chemical* 126 (2007) 441-446
18. Sauerbrey, G.Z., *Phys. Rev. Lett.* 155 (1959) 206 - 222
19. Ward, M.D., Buttry, Daniel A. , *Science* 249 (1990) 1000 - 1007
20. 2008; Available from: [http://www.egr.msu.edu/~hashsham/courses/ene806/docs/Final\\_Report\\_for\\_QCM--by\\_Chang\\_and\\_Zhao-revised.pdf](http://www.egr.msu.edu/~hashsham/courses/ene806/docs/Final_Report_for_QCM--by_Chang_and_Zhao-revised.pdf).
21. Pina, J.M.C., *Studies on Self-Assembled Monolayers of 11-Amino-1-Undecanethiol (AUT) on Au Surfaces*, in *Chemistry*. 2009, Faculdade de Ciências: Porto.
22. ; Available from: <http://www.quartztec.com/databank.htm>.
23. Hillman, A.R., A. Jackson, S.J. Martin, *Analytical Chemistry* 73 (2000) 540-549
24. Bruckenstein, S., M. Shay, *Electrochimica Acta* 30 (1985) 1295-1300
25. Smith, E.L., J.C. Barron, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Analytical Chemistry* 81 (2009) 8466-8471
26. Schneider, O., A. Bund, A. Ispas, N. Borissenko, S. Zein El Abedin, F. Endres, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 7159-7168

27. Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3rd ed., Vol. 2003, Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York.
28. ; Available from: [http://www.google.pt/imgres?imgurl=http://media-2.web.britannica.com/eb-media/88/113688-004-B14FDB14.gif&imgrefurl=http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/9378/1/memoria.pdf&usg=\\_\\_KoBOpqUjG\\_gc7Kz51HnHVaoXH0M=&h=300&w=360&sz=18&hl=pt-PT&start=0&sig2=QsxG9RDWs3BoIOWyKJnt4A&zoom=1&tbnid=7IcA0-WbGv0SMM:&tbnh=147&tbnw=176&ei=liT5TfCgAs2OswaBp9DoDw&prev=/search%3Fq%3D~113688-004-B14FDB14%26um%3D1%26hl%3Dpt-PT%26client%3Dfirefox-a%26sa%3DN%26rls%3Dorg.mozilla:pt-PT:official%26biw%3D1262%26bih%3D611%26tbnid%3Dsch&um=1&itbs=1&iact=hc&vpx=133&vpy=86&dur=265&hovh=205&hovw=246&tx=154&ty=144&page=1&ndsp=5&ved=1t:429,r:0,s:0&biw=1262&bih=611](http://www.google.pt/imgres?imgurl=http://media-2.web.britannica.com/eb-media/88/113688-004-B14FDB14.gif&imgrefurl=http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/9378/1/memoria.pdf&usg=__KoBOpqUjG_gc7Kz51HnHVaoXH0M=&h=300&w=360&sz=18&hl=pt-PT&start=0&sig2=QsxG9RDWs3BoIOWyKJnt4A&zoom=1&tbnid=7IcA0-WbGv0SMM:&tbnh=147&tbnw=176&ei=liT5TfCgAs2OswaBp9DoDw&prev=/search%3Fq%3D~113688-004-B14FDB14%26um%3D1%26hl%3Dpt-PT%26client%3Dfirefox-a%26sa%3DN%26rls%3Dorg.mozilla:pt-PT:official%26biw%3D1262%26bih%3D611%26tbnid%3Dsch&um=1&itbs=1&iact=hc&vpx=133&vpy=86&dur=265&hovh=205&hovw=246&tx=154&ty=144&page=1&ndsp=5&ved=1t:429,r:0,s:0&biw=1262&bih=611).
29. Binnig, G., C.F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* 56 (1986) 930
30. Hilal, N., Bowen, W. Richard, *Atomic Force Microscopy in Process Engineering - An Introduction to AFM for Improved Processes and Products*. 1st ed., Vol. 2009, Elsevier Ltd.
31. Eaton, P., West, P., *Atomic Force Microscopy*. Vol. 2010, Oxford University Press: New York.
32. Carreira, C., in *Química*. 2009, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto: Porto.
33. Abbott, A.P., J.C. Barron, K.S. Ryder, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 87 (2009) 201-207



## Capítulo 4 – Apresentação e discussão dos resultados – técnicas electroquímicas

### 4.1. Deposição de crómio a partir da mistura de cloreto de colina e cloreto de crómio hexahidratado 1:2 (mistura 1)

#### 4.1.1. Voltametria cíclica

A mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) tem grande resistividade pelo que, na ausência de compensação de queda óhmica, os voltamogramas cíclicos podem ser muito distorcidos como se observa nos resultados da Fig. 4. 1(a), onde é mostrado o efeito da compensação de queda óhmica nos voltamogramas referentes à mistura 1, num macroeléctrodo de carbono vítreo (GC). Também foi realizado o estudo utilizando-se microeléctrodos (Fig. 4. 1(b)).

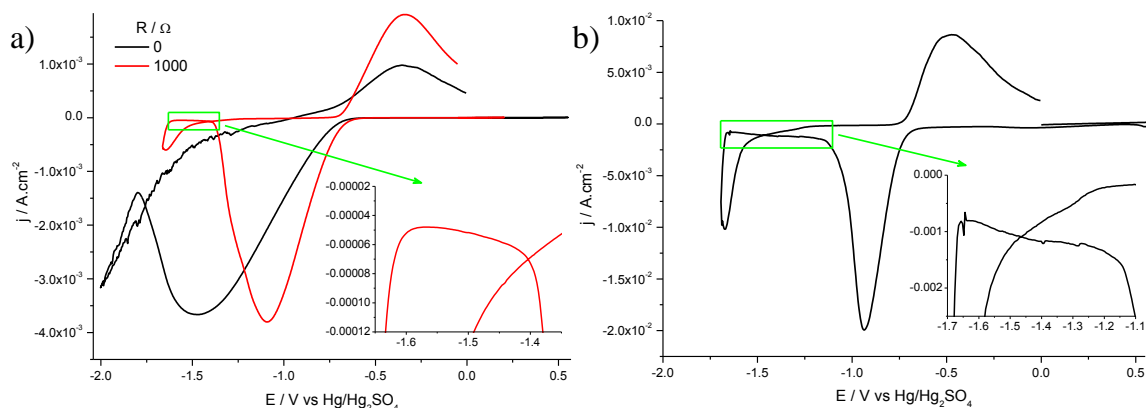


Fig. 4. 1– Voltamogramas cíclicos para a mistura 1 ( $\lambda = 1,02 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ\text{C}$ ) num a) macroeléctrodo, considerando diferentes compensações IR e b) microeléctrodo de GC a uma velocidade de varrimento de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Os voltamogramas utilizados para análise e interpretação dos dados utilizando macroeléctrodos são aqueles que foram obtidos com compensação óhmica máxima. Poderia argumentar-se que uma maior compensação ainda teria um efeito significativo, todavia ensaios efectuados com compensações superiores mostram a existência de oscilações na intensidade de corrente o que é indicativo de sobrecompensação. Para além da condutividade do líquido, a variação da compensação óhmica possível de ser utilizada também pode dever-se a variações na resistência entre o eléctrodo de referência e o de trabalho.

Nos CVs obtidos com macroeléctrodo observa-se que, varrendo o potencial no sentido negativo desde o potencial 0,55 V até o -0,64 V, a intensidade de corrente é

praticamente nula. Ultrapassando este valor de potencial a intensidade sobe, formando-se um pico de redução ao potencial de -1,09 V. Após o pico aparece um “ombro” à medida que a intensidade de corrente diminui ao potencial de -1,30 V. Com a continuação do varrimento do potencial a intensidade baixa significativamente, ficando quase nula e constante no intervalo de potencial -1,40 V a -1,62 V, resultando num comportamento equiparado a uma camada de “passivação”. A ampliação inserida na Fig. 4. 1(a) deste intervalo de potenciais demonstra que na realidade ainda ocorre um processo de redução nesta zona, embora em muito pequena extensão. Para potenciais mais negativos que -1,62 V a intensidade de corrente volta a subir de um modo acentuado e rápido, o que sugere que a camada de “passivação” é destruída. Este aumento acentuado da intensidade de corrente poderá ser atribuído à libertação de hidrogénio. No varrimento inverso a intensidade de corrente continua a subir ligeiramente diminuindo posteriormente até ocorrer um cruzamento típico de um processo de nucleação<sup>[1]</sup>, tornando-se praticamente nula até cerca de -0,70 V, após o qual se forma um pico alongado de corrente de oxidação.

A comparação com o perfil i-E obtido nas mesmas condições de varrimento de potencial, mas com microel Electrodo permite observar os mesmos fenómenos que no macroel Electrodo, apenas os potenciais em que estes ocorrem são ligeiramente menos catódicos, sendo o potencial de pico próximo de -0,94, o que sugere que a compensação de queda óhmica não foi totalmente compensada. No voltamograma obtido com o microel Electrodo o desenvolvimento do “ombro” é menor e, no intervalo de potenciais de -1,15 V a -1,66 V (que corresponde ao patamar de “passivação”) pode observar-se pela ampliação inserida na Fig. 4. 1(b) que também ocorre uma reacção de redução, formando-se uma onda, de baixa intensidade.

Em contraste com o que ocorre em platina<sup>[2]</sup>, em GC observa-se a remoção do depósito através do pico de oxidação, sendo também claro que o processo não é simples. É importante salientar que em GC não há remoção completa do crómio depositado no intervalo de potencial utilizado pois a intensidade de corrente não se reduz a zero (Fig. 4. 1). Esta observação é comprovada pelas imagens SEM obtidas no final dos voltamogramas cíclicos apresentadas na Fig. 4. 2.

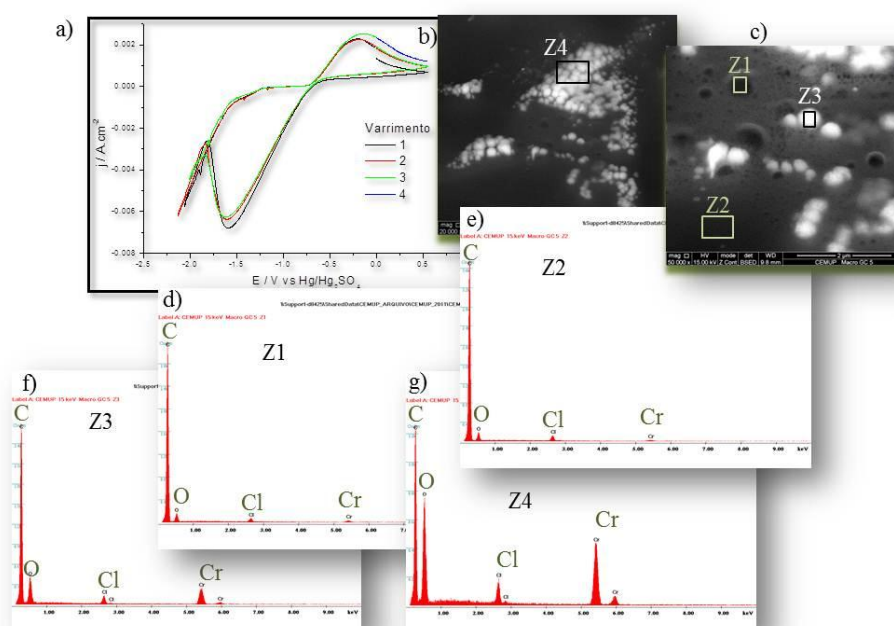


Fig. 4. 2 – a) Voltamogramas cíclicos sucessivos para a mistura 1 ( $\lambda = 1,12 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ\text{C}$ ) num macroeléctrodo à velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ; b) e c) imagens SEM da superfície do eléctrodo parando o CV ao potencial  $0,55 \text{ V}$  (varrimento 4), ampliações: (a)  $20\,000\times$ , (b)  $50\,000\times$ ; d) e g) microanálise das zonas assinaladas nas imagens SEM.

Este facto levou a que se fizesse uma limpeza mecânica e/ou voltamétrica da superfície do eléctrodo entre cada experiência.

Como referido no ponto 1.2.1. deste trabalho, em soluções aquosas, os potenciais de redução padrão ( $E^0$ ), a  $25^\circ\text{C}$ , para as reacções  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  e  $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$  são  $-0,42 \text{ V}$  e  $-0,90 \text{ V}$  (vs SHE), respectivamente. Relativamente ao eléctrodo de referência utilizado ( $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ), estes valores passam para  $-1,06 \text{ V}$  e  $-1,54 \text{ V}$ , respectivamente. Note-se que é de esperar que estes potenciais sejam menos negativos a temperaturas mais elevadas que  $25^\circ\text{C}$ , mesmo em soluções aquosas<sup>[3]</sup>. O mesmo foi comprovado por Eugénio et al.<sup>[4]</sup> aquando do estudo de electrodeposição de crómio a partir do líquido iónico  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  no qual é dissolvido o sal de cloreto de crómio (III) hexahidratado.

Considerando o voltamograma cíclico obtido em microeléctrodos (Fig. 4. 1(b)), e tendo como potencial de referência tabelado para a redução  $\text{Cr(II)}$  a  $\text{Cr(0)}$  o valor de  $-1,54 \text{ V}$ , é de esperar que, pelo menos até ser atingido o máximo do pico de redução, ocorra apenas a reacção de redução de  $\text{Cr(III)}$  complexado a  $\text{Cr(II)}$ , também complexado.

Tendo em conta que a temperaturas mais elevadas o potencial de redução de  $\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$  sofre um desvio para potenciais mais positivos, como referido na literatura<sup>[5]</sup> e considerando o facto do meio não ser aquoso é possível associar o pico catódico à reacção de redução de  $\text{Cr(III)}$  a  $\text{Cr(II)}$ , tal como sugerido por Abbott<sup>[2]</sup>. Estes autores chegaram à

conclusão de que a espécie predominante neste líquido é o complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ , espécie esta que, segundo Korshunov et al.<sup>[6]</sup> é a que está presente no electrólito aquoso saturado com LiCl (concentração de 19,1 M) e cuja redução ocorre a potenciais mais positivos, de cerca de 220 mV relativamente à redução de Cr(III) a Cr(II) o que vem confirmar a proposta de que o pico de redução observado na Fig. 4. 1 corresponde a esta redução. Sugere-se que tal observação seja o resultado da redução da espécie  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  adsorvida na superfície do eléctrodo, já que neste caso a energia da orbital molecular vazia para a qual o electrão vai ser transferido será menor (mais estável), sendo necessário um potencial aplicado menos catódico para a reacção de redução ocorrer.

Segundo Abbott et al.<sup>[2]</sup>, a diminuição drástica da corrente na superfície de platina poderá ser devida à precipitação de espécies de Cr(II) ou à reacção de espécies de Cr(II) que resulta na formação de um produto insolúvel na superfície do eléctrodo. A elevada instabilidade das espécies de Cr(II), mesmo considerando que o solvente é iónico, sugere que a última hipótese seja a mais provável para a explicação do processo de “passivação”.

Considerando banhos de Cr(III) em soluções aquosas a maioria dos compostos mencionados na literatura que poderão estar na origem da passivação da superfície do eléctrodo são óxidos ou hidróxidos de crómio, oxo-hidroxo complexos de Cr(III) e/ou Cr(II), polímeros ou complexos polinucleares mas que não incluem a presença de iões cloreto. A única possibilidade sugerida na literatura para a paragem da deposição de crómio metálico e que contemplaria a presença de iões  $\text{Cl}^-$  envolve a formação do complexo estável  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , que poderia ligar-se a iões cloreto, embora estes não fizessem parte da esfera interna do complexo. Para além do complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ , Abbott et al.<sup>[2]</sup> referem a presença nesta mistura do complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ , não mencionando nada acerca do complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ . Esta espécie poderá estar presente na mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) e após sofrer redução dá origem ao complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  [7, 8].

Em meios não aquosos (sais fundidos ou líquidos iónicos) todos os estudos apontam para uma reacção  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  rápida e reversível, seguida de uma reacção  $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$  lenta e a adsorção de espécies de Cr(II) na superfície dos eléctrodos, sem no entanto identificarem estas espécies.

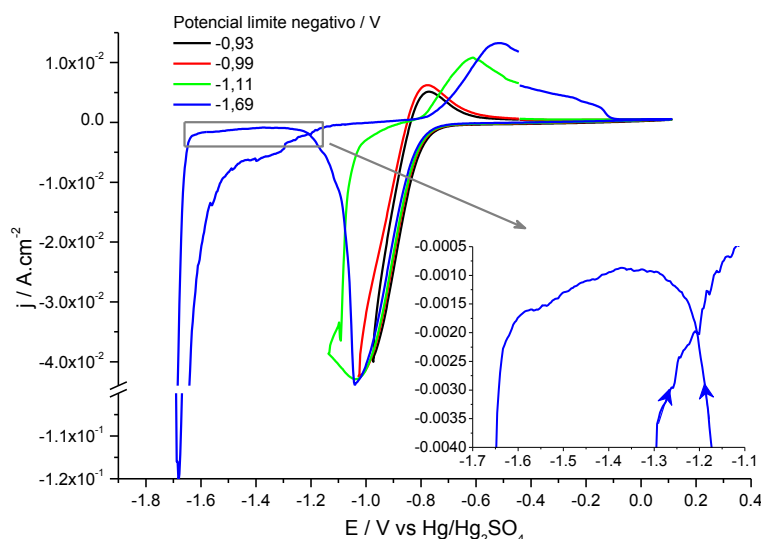
Como proposto na literatura<sup>[2]</sup>, no intervalo de potenciais em que a intensidade de corrente é muito baixa ocorre a redução a Cr(0), embora em pequena extensão. Esta hipótese é suportada pelos potenciais padrão tabelados para a reacção de redução de Cr(II) a Cr(0) e pela observação do pico em microeléctrodos, à medida que o potencial se



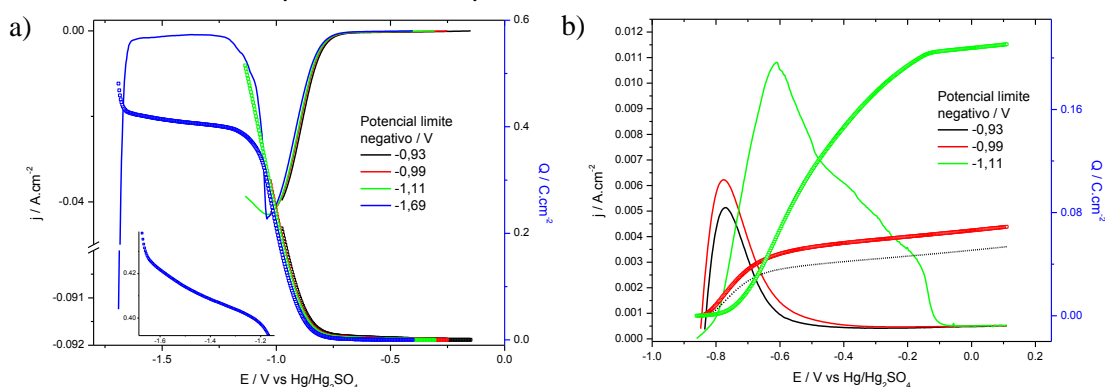
torna mais negativo, juntamente com o cruzamento da corrente catódica, quando o potencial é invertido, que é característico de deposição.

Não se pode descartar a hipótese de que a redução dos iões de Cr(II) se inicie ainda antes de se atingir o patamar de “passivação”, podendo a observação do “ombro” ser devida a esta reacção.

De modo a melhor analisar o processo de redução do Cr(III) fizeram-se ensaios aumentando sucessivamente o limite negativo do potencial a uma velocidade de varrimento fixa utilizando macro (resultados não apresentados) e microellectrodos. Os resultados obtidos para microellectrodo estão representados na Fig. 4. 3, sendo as cargas envolvidas nos diferentes processos apresentadas nas Fig. 4. 4.



**Fig. 4. 3 – Estados iniciais dos voltamogramas cíclicos para a mistura 1 ( $\lambda = 1, 10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), velocidade de varrimento  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  num a) macroellectrodo b) microellectrodo de GC.**



**Fig. 4. 4 – Perfis j-E (linhas contínuas) e Q-E (linhas tracejadas) relativos aos resultados obtidos na Fig. 4. 3 a) redução; b) oxidação.**

Qualitativamente os perfis j-E e Q-E em macroellectrodos são idênticos. Quando o potencial é deslocado para os seus valores mais negativos observa-se um aumento de carga a uma velocidade praticamente constante até ser atingido o patamar de “passivação”, altura em que a carga transferida aumenta muito mais lentamente (observável pela ampliação

inserida na Fig. 4. 4(a)). A ampliação inserida na Fig. 4. 4(a) revela que ocorre um processo de redução no patamar de “passivação” que dá origem a um pequeno pico de redução. À medida que o potencial se torna ainda mais negativo observa-se que a intensidade de corrente aumenta abruptamente. Quando o potencial é varrido no sentido inverso observa-se que a carga transferida aumenta até a intensidade de corrente ser mínima, altura em que a carga atinge um valor constante.

Quando o varrimento do potencial é invertido é evidente o surgimento de três picos de oxidação diferentes, dependendo do limite negativo do potencial. Tal observação torna claro que quando o potencial é varrido no sentido directo ocorrem diferentes processos de redução e/ou formação de complexo que originam o aumento da corrente. Assim, quando o potencial é invertido a um valor menos negativo que o potencial de pico observa-se um processo de oxidação-redução quase-reversível com  $E_p^{ox} = -0,73\text{ V}$  que sugere que a corrente de redução é devida à reacção de redução de Cr(III) complexado a Cr(II) sendo o pico de oxidação devido à reacção no sentido inverso<sup>[1]</sup>.

Observa-se na Fig. 4. 3 que, aumentando o limite negativo do potencial aumenta a intensidade de corrente anódica, desaparece o pico de oxidação a  $-0,73\text{ V}$  e aparece um outro pico a um potencial mais positivo ( $-0,58\text{ V}$ ). Fazendo varrer o potencial até ao limite mais negativo surge um terceiro pico ao potencial de  $-0,49\text{ V}$ .

A oxidação de Cr(II) complexado origina um pico a  $E_p^{ox} = -0,73\text{ V}$  (seguido de um pico com maior intensidade de corrente e mais largo) que poderá ser o resultado da oxidação do precipitado que bloqueia a superfície do eléctrodo sendo oxidada uma espécie Cr(II) diferente da que é oxidada no pico menos anódico. Como sugerido por Abbott et al.<sup>[2]</sup> ocorre a redução a Cr(0) durante a camada de “passivação” (ampliação inserida na Fig. 4. 3) e, portanto o pico anódico ao potencial de  $-0,49\text{ V}$  deverá ser o resultado da oxidação do Cr(0), possivelmente para Cr(II) ou Cr(III).

Em adição verificou-se que em ambos os eléctrodos se observa uma diferença significativa entre a razão das cargas anódica e catódica logo no primeiro varrimento, quando o limite de potencial catódico é inferior a  $E_p$ . Esta observação poderá indicar uma modificação da superfície do eléctrodo, por adsorção ou deposição de espécies de crómio ou a existência de processos paralelos que não dêem origem a complexos que sofram adsorção ou deposição.

O estudo do efeito do limite negativo de potencial permite sugerir que a reacção de redução de Cr(III) a Cr(0) ocorre em dois passos, estando as espécies Cr(III) e Cr(II) complexadas:



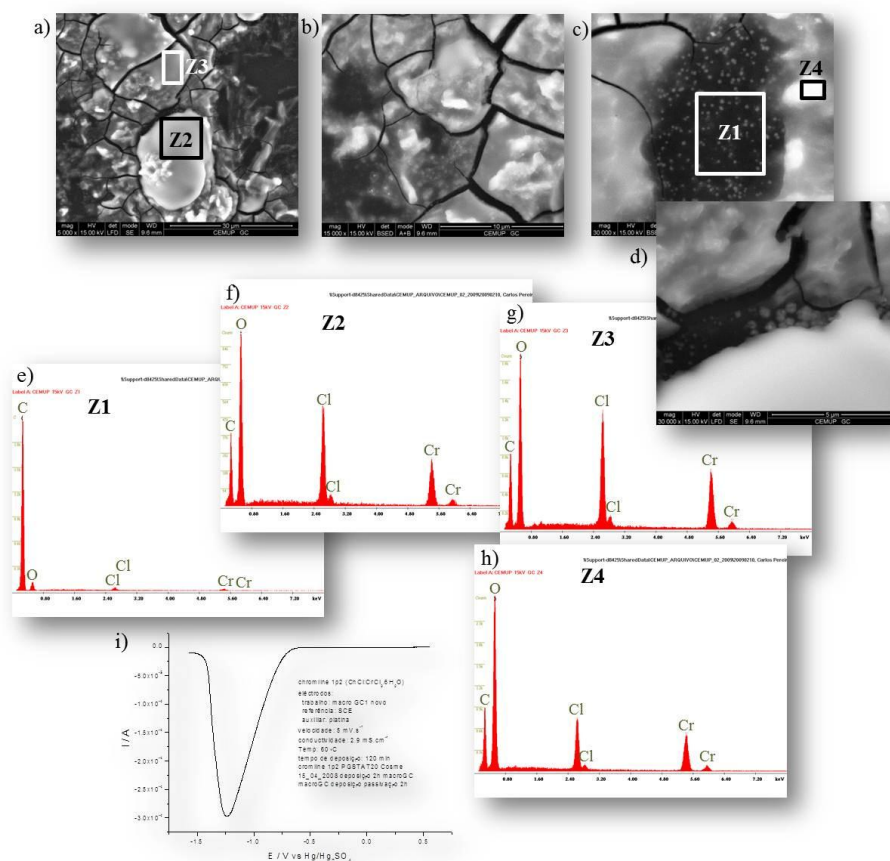
A possibilidade de ocorrer a formação de Cr(0) mesmo durante os primeiros picos de redução não poderá ser completamente descartada, pois não se sabe o efeito que a mistura provoca nos potenciais de redução podendo tornar esta reacção termodinamicamente mais fácil. Neste caso os dois picos de oxidação mais anódicos poderão indicar a existência de Cr(0) em diversas estruturas e/ou a oxidação de Cr(0) via dois processos:



Existe ainda a possibilidade destes dois processos (a redução a Cr(0) e a formação de um precipitado) ocorrerem em simultâneo, o que dificulta ainda mais a interpretação dos resultados.

Em solução aquosa a formação de Cr(0) simultaneamente à redução de Cr(III) a Cr(II) é possível pois, apesar dos dois passos consecutivos de redução do Cr(III) a Cr(0) ocorrerem com uma diferença de potencial de aproximadamente 500 mV quando a esta solução são adicionados agentes complexantes como formiato e acetato, a redução de Cr(III) a Cr(II) só ocorre a potenciais mais negativos que coincidem também com início da redução de Cr(II) a Cr(0)<sup>[8]</sup>.

A evidência de que a deposição de crómio ocorre a potenciais que se encontram na região de baixa condutividade é dada na Fig. 4. 5, onde se mostra imagens SEM do depósito crescido a -1,57 V, ou seja no início do patamar de “passivação”.



**Fig. 4. 5 – a) a d) Imagens SEM do depósito obtido na região de “passivação”, com ampliação de (a) 5 000 ×; (b) 15 000 ×; (c) e (d) 30 000 ×. (e) a (h) microanálise das zonas assinaladas: e) zona 1; f) zona 2; g) zona 3 e h) zona 4. (i) varrimento linear registado antes do crescimento do depósito para a mistura 1 ( $\lambda = 1, 11 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ \text{C}$ ) a uma velocidade de varrimento de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .**

As imagens da Fig. 4. 5 mostram claramente que o depósito que se forma na camada de “passivação” é estável e aderente à superfície do eléctrodo de tal modo que permanece na superfície mesmo após a lavagem desta com água ultra-pura, usada para remover restos de líquido que permanecem no eléctrodo após a sua remoção da célula electroquímica. Este depósito é constituído por três fases distintas, zonas mais claras, que aparentam ser aglomerados de núcleos (zona 4 da Fig. 4. 5(c)) inseridas numa zona (zonas 2 e 3 da Fig. 4. 5(a,b)), que aparenta ter um aspecto amorfo apresentando rupturas. É possível observar na imagem da Fig. 4. 5(c,d) uma terceira fase. Nesta zona é possível distinguir núcleos que provavelmente corresponderão a depósitos de crómio metálico. Não foi possível isolar esta zona de modo a que a microanálise não tenha a influência do meio envolvente, devido ao seu reduzido tamanho. A microanálise obtida das várias zonas evidencia a presença de grandes quantidades de cloro, crómio e oxigénio, não sendo possível fazer a distinção dos elementos que constituem cada zona em particular. Poderia argumentar-se que o oxigénio presente é devido ao próprio material de eléctrodo, mas as

quantidades relativas de carbono e oxigénio revelam que este se encontra em maior percentagem. Deste modo é seguro afirmar que parte do oxigénio poderá, de facto, ter origem no GC, mas outra parte é relativo ao depósito. Assim, poderá sugerir-se que o depósito obtido ao potencial de -1,57 V é constituído por um complexo estável de Cr(II), possivelmente  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$  (estrutura em rede) e por crómio metálico (núcleos).

Um depósito de crómio com aspeto semelhante foi obtido por Surviliené et al.<sup>[9]</sup> utilizando cloreto de crómio hexahidratado dissolvido no líquido iónico  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ . O depósito obtido a -2,0 V (vs fio platina) apresenta uma coloração preta, sendo a sua estrutura formada por uma espécie de rede com fissuras e nódulos esféricos consistindo em óxido de crómio e crómio metálico.

Utilizando uma velocidade de varrimento bastante mais elevada ( $500 \text{ mV.s}^{-1}$ ) e fixando o limite de potencial negativo em valores para além do potencial de pico (voltamogramas obtidos na Fig. 4. 6) é possível observar que, após sucessivos ciclos, o pico de oxidação que ocorre ao potencial mais negativo desaparece gradualmente, parecendo surgir um outro intermédio, ao potencial -0,42 V no varrimento 3, ficando o perfil de oxidação dominado por um só pico com  $E_p^{ox} = -0,32 \text{ V}$ . Para além de confirmar a formação de uma espécie de Cr(II) na fase inicial da redução a sua posterior transformação num produto insolúvel e/ou conversão em Cr(0) parece ser catalisada pela superfície, que vai sendo sucessivamente modificada com os vários ciclos, no fim dos quais não há remoção completa do material depositado, em concordância com os voltamogramas obtidos na Fig. 4. 1 e na Fig. 4. 3.

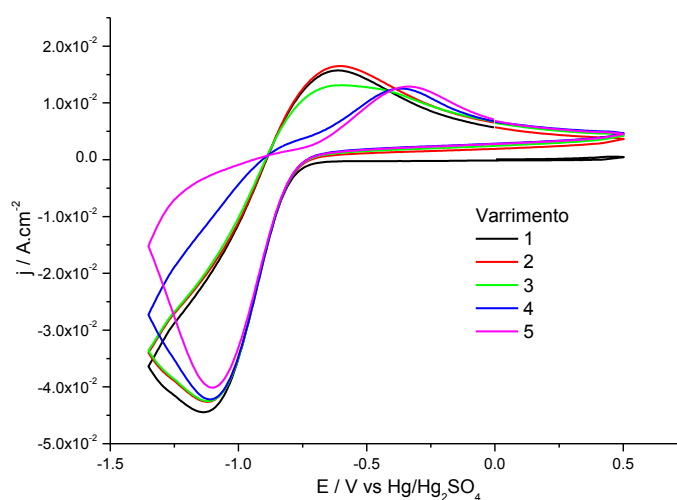


Fig. 4. 6 – Estados iniciais dos voltamogramas cíclicos para a mistura 1 ( $\lambda = 1,08 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ\text{C}$ ) num microeléctrodo de GC, a uma velocidade de varrimento de  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ .

A observação da Fig. 4. 6 indica que é necessário ocorrer um determinado grau de modificação da superfície (no segundo ciclo ainda não é possível vislumbrar uma

modificação significativa) que catalisa um segundo processo, possivelmente a formação de um precipitado e/ou a formação de Cr(0), indicando ainda que estamos perante um processo cinético complexo.

Considerando que o pico de redução corresponde não só à formação de Cr(II), mas também à formação de um precipitado de Cr(II) e/ou à formação de Cr(0), o precipitado catalizará a reacção de redução de Cr(II) a Cr(0) de tal modo que no varrimento 5 só se observa a remoção do precipitado ou de Cr(0). Esta pode ser a razão pela qual o pico de oxidação a potenciais mais positivos surge apenas no quarto varrimento aumentando com o número de ciclos, parecendo indicar que os iões Cr(II) inicialmente existentes desaparecem. Qualquer que seja o mecanismo envolvido, ele resultará de um processo lento abrangendo espécies de Cr(II). Este processo lento será, possivelmente a reacção de redução de Cr(II)/Cr(0) ou a formação do produto insolúvel de Cr(II) na superfície do eléctrodo, que resulta da reacção de espécies de Cr(II) produzidas previamente. Esta última possibilidade encontra-se contemplada também na literatura<sup>[5]</sup>.

Os voltamogramas da Fig. 4. 1, Fig. 4. 3 e Fig. 4. 6 mostram claramente que no intervalo de potencial utilizado o depósito formado não é totalmente removido por oxidação. Tal significa que os ensaios consecutivos poderão ser afectados pelo estado modificado da superfície. Para avaliar os possíveis efeitos nos perfis i-t utilizaram-se ensaios em que se aplicou tempos de repouso/remoção num valor de potencial mais positivo por períodos de tempo crescente. O limite negativo de potencial escolhido corresponde ao início da formação da camada de “passivação”. Os voltamogramas obtidos estão representados na Fig. 4. 7.

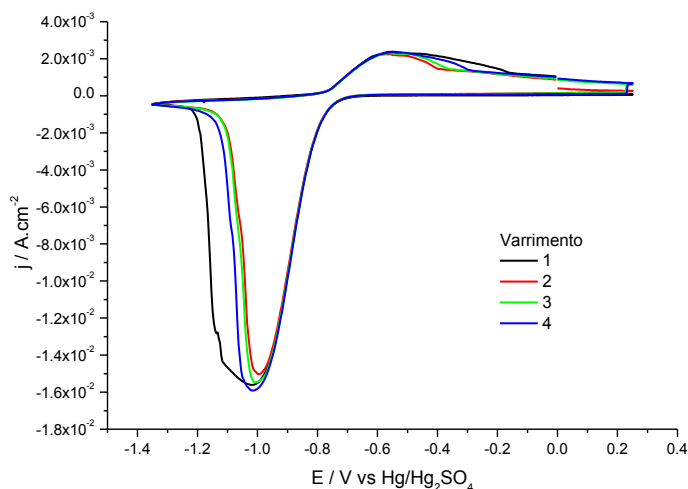


Fig. 4. 7 – Ciclos sucessivos de CVs para a mistura 1 ( $\lambda = 1,08 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ \text{C}$ ) num microeléctrodo de GC à velocidade de varrimento de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

O perfil de redução do primeiro ciclo (a preto) mostra um pico alargado com o “ombro” também detectado na Fig. 4.1, seguido de uma rápida descida da corrente. O pico mais estreito (vermelho) foi obtido por varrimento consecutivo após a obtenção do primeiro voltamograma, mas os seguintes ciclos foram obtidos após permanência do potencial num valor mais positivo (0,25 V) durante diversos períodos de tempo: 10 segundos antes do varrimento 4 e 35 segundos antes do quinto.

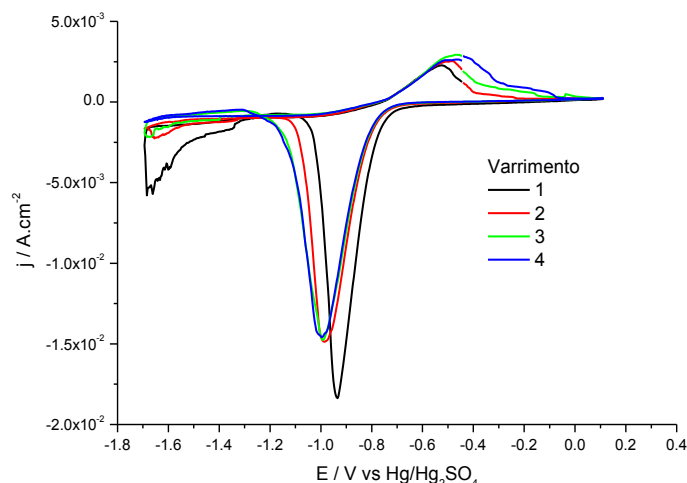
É de realçar que apesar de existirem diferentes graus de remoção do depósito a subida da corrente de redução ocorre ao mesmo potencial em todos os ciclos. De facto os CVs são praticamente coincidentes até ao potencial de pico indicando que as condições termodinâmicas para a ocorrência da reacção não foram alteradas.

Do primeiro para o segundo varrimento é evidente que, como a remoção do depósito não foi completa há uma alteração da superfície que provoca uma redução da largura do pico, sendo a sua intensidade pouco alterada.

O aumento do tempo de espera a +0,25 V leva a uma maior extensão de remoção do depósito previamente formado e é visível através de variações da largura do pico. Como consequência desta alteração da largura dos picos de redução, o potencial a partir do qual se observa uma redução muito acentuada da intensidade de corrente é dependente dos tempos de espera, ocorrendo a valores menos negativos conforme a superfície se encontra modificada em maior extensão.

Estes resultados indicam com clareza o efeito do estado da superfície no processo de redução como apontam também para o facto de que a paragem do processo, indicado pela abrupta redução da intensidade de corrente e formação da camada “passiva”, não é consequência directa das alterações da superfície.

Deve referir-se que nem sempre a forma do primeiro ciclo corresponde ao que tem sido descrito neste trabalho. Isto é visível no conjunto de experiências similares às descritas anteriormente – varrimento contínuo do potencial – mas em que se utilizou um limite negativo de potencial mais elevado de modo a conseguir destruir a camada “passiva”, sendo os voltamogramas obtidos apresentados na Fig. 4. 8.



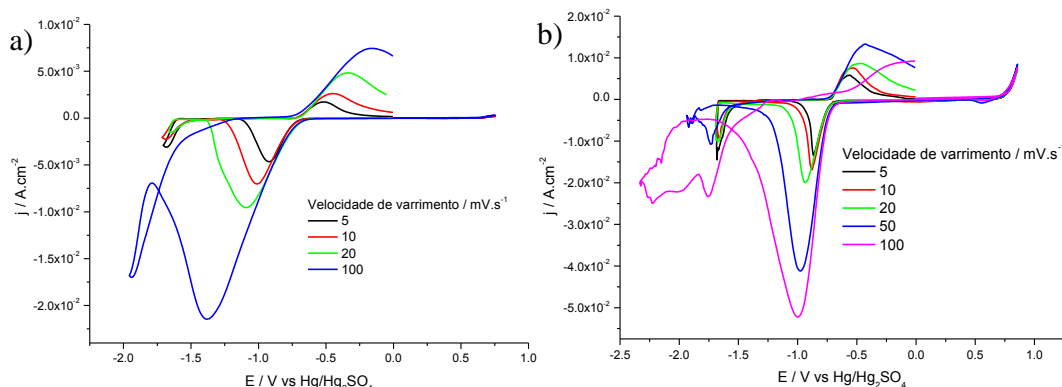
**Fig. 4. 8 – Ciclos sucessivos de CVs para a mistura 1 ( $\lambda = 1, 10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ \text{C}$ ) num microeléctrodo de GC à velocidade de varrimento de  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .**

Para os CVs registados após o primeiro ciclo o comportamento da intensidade de corrente, a largura e potencial de pico são idênticos em todos os CVs que se descreveram nas figuras anteriores. Todavia nestes ensaios (Fig. 4. 8) o primeiro ciclo origina um pico de redução de muito menor largura com o potencial de pico a valores menos negativos. Tal poderia ter como origem alguma alteração da superfície, provocada involuntariamente. O perfil  $i$ - $E$  no sentido negativo quando se inverte o potencial ilustra a libertação de hidrogénio, que é mais extensa no depósito obtido após o primeiro ciclo. Os perfis de oxidação são qualitativamente idênticos, mas indicando que a quantidade de depósito removido diminui com o aumento do número de ciclos. Tal pode dever-se à não remoção completa de depósito após cada ciclo, mas também à destruição da camada “passiva” em extensão menor nos sucessivos ciclos como se depreende nos CVs.

Na Fig. 4. 8 observa-se que, quando o limite negativo de potencial ultrapassa o valor necessário para ocorrer a destruição da camada “passiva”, os picos catódicos se deslocam para valores de potencial mais negativos e os anódicos vão-se deslocando para valores mais positivos à medida que os varrimentos aumentam, tornando-se a reacção cada vez mais irreversível.

Efectuou-se também o estudo do efeito da velocidade de varrimento nos perfis  $i$ - $E$ , em micro e macroeléctrodos, como se mostra na Fig. 4. 9. Cada voltamograma foi obtido após limpeza mecânica da superfície.



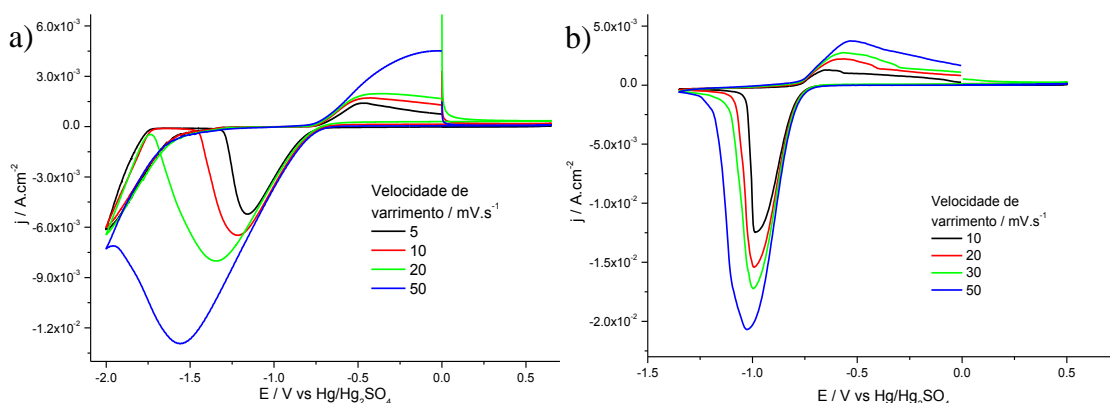


**Fig. 4. 9– Voltamogramas cíclicos para a mistura 1 ( $\lambda = 1,02 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ\text{C}$ ) num eléctrodo de GC a) macroeléctrodo e b) microeléctrodo a diferentes velocidades de varrimento.**

Observando os resultados obtidos em macroeléctrodos verifica-se que ocorre um deslocamento do potencial de pico e o aumento de intensidade de corrente, com o aumento da velocidade de varrimento. A combinação destes dois efeitos conduz a um aumento da semi-largura de pico que aparentemente impede a observação da formação da camada “passiva”. Utilizando um microeléctrodo os resultados, significativamente menos afectados pela queda óhmica, são idênticos, ocorrendo um deslocamento muito menor do potencial de pico e aumento da intensidade de corrente de pico e a redução do intervalo de potencial em que é observada a formação da camada “passiva”.

Este comportamento sugere que a “passivação” da superfície é o resultado de um processo cineticamente lento que impede a deposição de  $\text{Cr}(0)$ , muito provavelmente a formação do precipitado insolúvel, todavia a superfície não se encontrará totalmente “passivada”, podendo haver locais acessíveis à redução a  $\text{Cr}(0)$ .

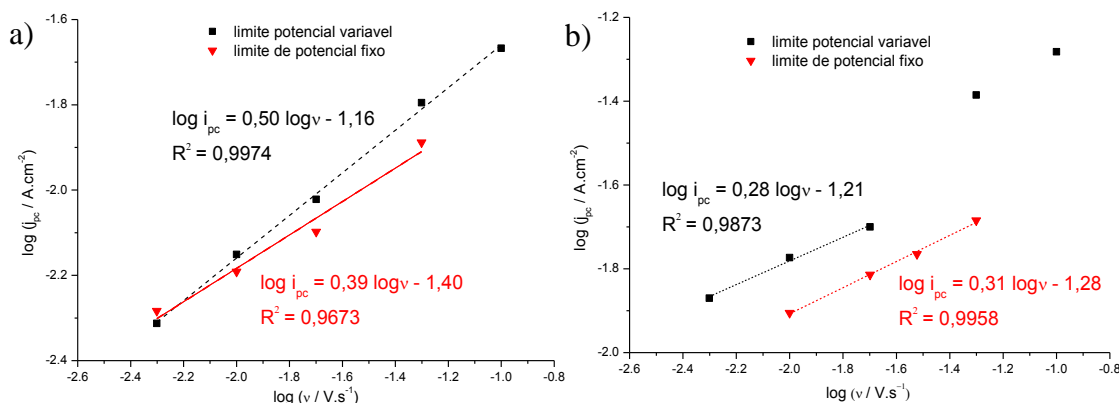
Complementando a informação obtida realizou-se o mesmo estudo considerando sempre o mesmo limite negativo de potencial (Fig. 4. 10).



**Fig. 4. 10 – Voltamogramas cíclicos para a mistura 1 ( $\lambda = 1,06 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ\text{C}$ ) num a) macroeléctrodo (IR 200 Ohm) e b) microeléctrodo de GC, fixando o limite de potencial negativo, a diferentes velocidades de varrimento.**

Como seria de esperar, os resultados da Fig. 4. 10 são formalmente idênticos aos obtidos variando o limite negativo do potencial.

Para se compreender melhor o comportamento electroquímico do crómio na mistura 1 (relativo à redução de Cr(III) a Cr(II)), estudou-se a dependência das intensidades de corrente de pico e dos potenciais de pico na velocidade de varrimento para os voltamogramas apresentados. As representações das intensidades de  $\log(-i_{pc})$  em função de  $\log(v)$  são apresentadas na Fig. 4. 11.



**Fig. 4. 11 – a) Dependência entre o logaritmo da intensidade de pico catódico ( $\log(-i_{pc})$ ) em função do logaritmo da velocidade de varrimento ( $\log(v)$ ) para a mistura 1 a 60 °C num eléctrodo de GC a) macroeléctrodo b) microeléctrodo.**

Nas representações do  $\log(-i_{pc})$  em função do logaritmo da velocidade de varrimento, o declive médio obtido para macroeléctrodos é 0,45, enquanto para microeléctrodos é 0,30. Estes resultados são um pouco contraditórios, uma vez que um declive próximo de 0,5 é indicativo de que a reacção de redução de Cr(III) a Cr(II) é controlada por difusão. Considerando que em teoria não deveria observar-se este efeito em microeléctrodos é difícil afirmar com apenas este estudo se o processo é ou não controlado por difusão, no entanto estudos realizados por Abbott et al<sup>[2]</sup> indicam que este processo não é controlado puramente pela difusão, o que vai de encontro ao obtido.

Numa reacção reversível, e segundo a equação 4.5<sup>[10]</sup>, a diferença entre o potencial de pico e o potencial de meio pico deveria ser constante ( $\cong 63$  mV para  $n = 1$ , à temperatura de 333,15 K) e independente da velocidade de varrimento, o mesmo devendo acontecer relativamente à diferença entre os potenciais de pico de anódico e catódico ( $\cong 64$  mV para  $n = 1$ , à temperatura de 333,15 K), segundo a equação 4.6<sup>[10]</sup>.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{2,2RT}{nF} \quad (4.5)$$

$$|E_p^A - E_p^C| = \frac{2,22RT}{nF} \quad (4.6)$$

De facto se a reacção de redução de Cr(III) a Cr(II) fosse controlada por difusão seria de esperar que a diferença  $|E_{pc} - E_{pc/2}|$  fosse constante, podendo o mesmo não se aplicar na diferença entre os dois picos de potencial ( $|E_p^A - E_p^C|$ ), devido às alterações que a superfície sofre. Um factor que poderá contribuir para a deslocação dos potenciais de pico, quer de redução como de oxidação, é a elevada resistência da solução que, como já mencionado anteriormente, poderá não se encontrar totalmente compensada.

Os valores de  $|E_{pc} - E_{pc/2}|$  obtidos utilizando microelectrodos são apresentados na Tabela 4. 1.

**Tabela 4. 1 – Valores de  $|E_{pc} - E_{pc/2}|$  referentes aos voltamogramas apresentados na Fig. 4. 9(b) e Fig. 4. 10(b).**

Eléctrodo	Velocidade de varrimento / $\text{mV.s}^{-1}$	$ E_{pc} - E_{pc/2}  / \text{V}$
Micro (Fig. 4. 9– b))	5	0,058
	10	0,069
	20	0,101
	50	0,134
	100	0,155
Micro (Fig. 4. 10– b))	10	0,116
	20	0,124
	30	0,123
	50	0,154

Através da Tabela 4. 1 verifica-se que à velocidade de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  (a velocidade mais baixa estudada neste trabalho) a diferença entre os potenciais de pico catódico e o potenciais de meia onda é aproximadamente 58 mV, aumentando gradualmente com o aumento da velocidade. Se se considerar que o pico máximo de redução para a velocidade de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  se deve à redução de Cr(III) a Cr(II), então este é um valor muito próximo do valor teórico esperado de aproximadamente 63 mV.

Tendo em conta o estudo voltamétrico realizado propõe-se que o complexo que está predominantemente presente na mistura 1 seja o  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , como sugerido por Abbott et al.<sup>[2]</sup>. Uma vez que o potencial a que ocorre a redução deste complexo é inferior ao potencial de equilíbrio termodinâmico é possível sugerir que a redução ocorre a partir de espécies adsorvidas. Independentemente da espécie inicial estar adsorvida ou não, o processo de redução envolve a adsorção de iões Cr(II) na superfície do eléctrodo. A reacção lenta destes iões para formar um composto de Cr(II) estável e insolúvel pode levar à precipitação deste composto, observando-se um comportamento tipo “passivo” da superfície (apenas visível a velocidades de varrimento mais baixas) sendo a corrente limitada não pela difusão dos iões de Cr(III) do seio da solução para a superfície do

eléctrodo mas pela área livre da superfície. A morfologia em forma de flocos que se observam nas imagens SEM deverá ser o resultado da deposição deste composto instável uma vez que apresenta grandes quantidades de crómio, cloreto e oxigénio. A redução a Cr(0) poderá ter a sua origem na redução de iões de Cr(II) em solução ou, tendo em consideração os diferentes equilíbrios químicos que estão presentes na mistura, poderá ter origem num outro complexo inicial (diferente do  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , por exemplo o  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  proveniente do equilíbrio representado pela equação 1.19) cuja redução a crómio metálico poderá envolver na mesma dois passos ( $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ ) ou um só ( $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ ). A redução a crómio metálico ocorre em pouca extensão uma vez que grande parte da superfície de GC se encontra ocupada pelo composto estável de Cr(II) e poderá dar origem à deposição dos núcleos semi-esféricos observados nas imagens SEM. Este mecanismo encontra-se sistematizado na Fig. 4. 12.

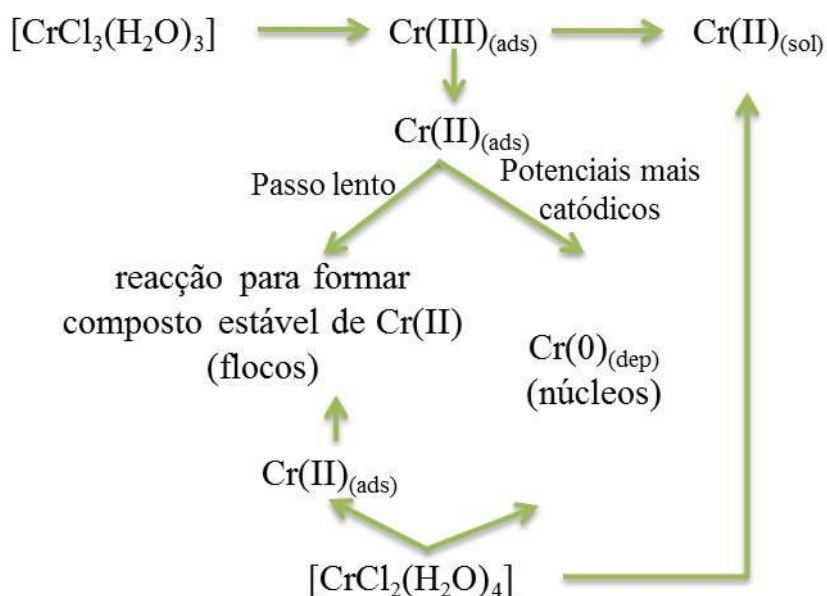


Fig. 4. 12 – Esquema do mecanismo das reacções.

#### 4.1.2. Cronoamperometria e SEM

Dos estudos voltamétricos não ficou claro a ocorrência de nucleação no processo de deposição com a mistura 1 (1:2 ChCl:Cr). De modo a avaliar se efectivamente ocorre o processo de nucleação realizou-se o estudo por cronoamperometria fazendo-se medições a tempos curtos (1 seg) e longos (10 seg). Todas as experiências foram realizadas sem compensação óhmica.

Os resultados apresentados na Fig. 4. 14 correspondem a saltos de potencial de 10 segundos, seguido de um salto de limpeza electroquímica de mais 10 segundos ao potencial 0 V, aumentando progressivamente o potencial aplicado, como se ilustra na Fig. 4. 13.

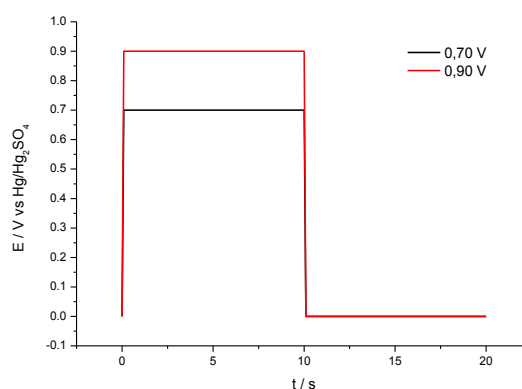


Fig. 4. 13 – Esquema dos ensaios cronoamperométricos realizados na Fig. 4. 14

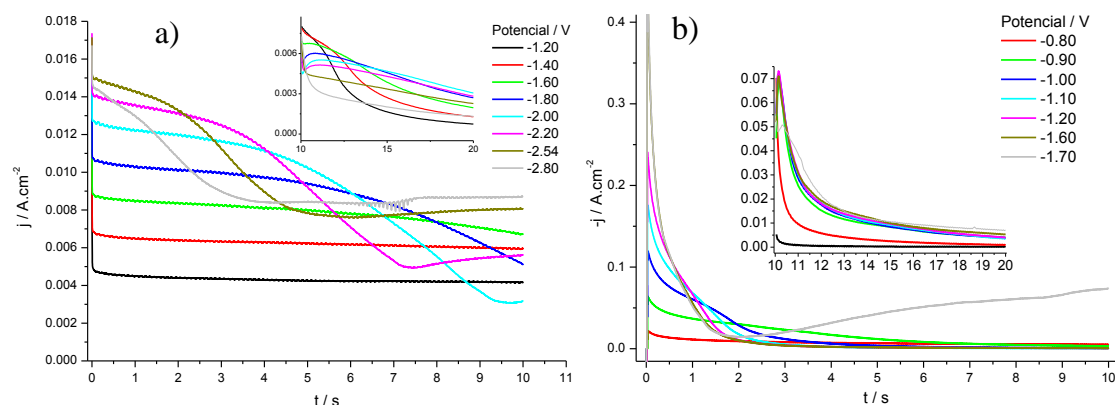
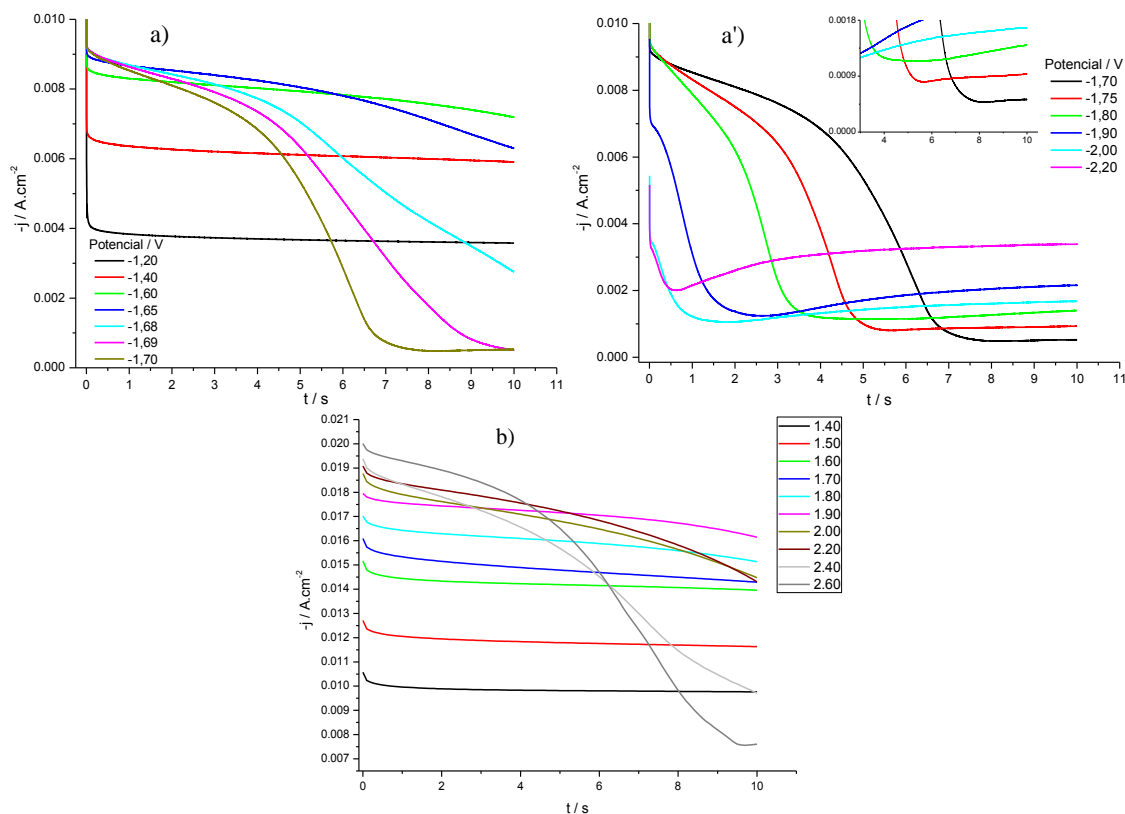


Fig. 4. 14 – Cronoamperogramas obtidos com a) macroeléctrodo e b) microeléctrodo de GC na mistura 1 duração de 10 segundos a 60 °C. Inserido nas figuras encontram-se os cronoamperogramas do processo de limpeza do eléctrodo efectuado com um pulso de de duração de 10 s ao potencial 0 V.

Tanto em macro como em microeléctrodos é possível verificar que não se consegue obter um pico de densidade de corrente, sendo visível apenas um “ombro” após o qual a intensidade diminui até serem atingidas densidades de corrente muito baixas, cujo comportamento é típico de uma superfície tipo “passivada”, após o que a densidade de corrente torna a aumentar ligeiramente a tempos mais longos à medida que se aumenta o

potencial aplicado, o que sugere crescimento de núcleos, possivelmente por um mecanismo diferente, como ocorre noutros casos<sup>[11, 12]</sup>. É de notar que no caso da utilização de microelétrodos, os potenciais aplicados são muito menores que em macroelétrodos. Tal facto está relacionado com a elevada resistência da solução que se torna mais crítica nas medições com macroelétrodos. Apesar dos potenciais utilizados em microelétrodos serem inferiores ao potencial padrão de redução de Cr(II) a Cr(0) observa-se nos cronoamperogramas apresentados o que aparenta ser um processo de nucleação (“ombro”). Esta observação aliada ao comportamento “passivo” da superfície do eléctrodo é um indicativo de que até ser atingido o potencial de -1,60 V (microelétrodos) a maioria do depósito é constituído pelo composto de Cr(II) estável e insolúvel.

As imagens inseridas na Fig. 4.14, correspondentes ao impulso de potencial de limpeza do eléctrodo, mostram que a densidade de corrente nunca atinge o valor zero, podendo permanecer algum depósito na superfície do eléctrodo. Por esta razão realizaram-se duas experiências, em macroelétrodos, uma aplicando saltos de potencial de valor crescente com duração igual (10 segundos), a primeira sem qualquer limpeza prévia a cada salto, e a segunda limpando o eléctrodo mecanicamente entre cada medição, sendo os resultados apresentados na Fig. 4. 15.

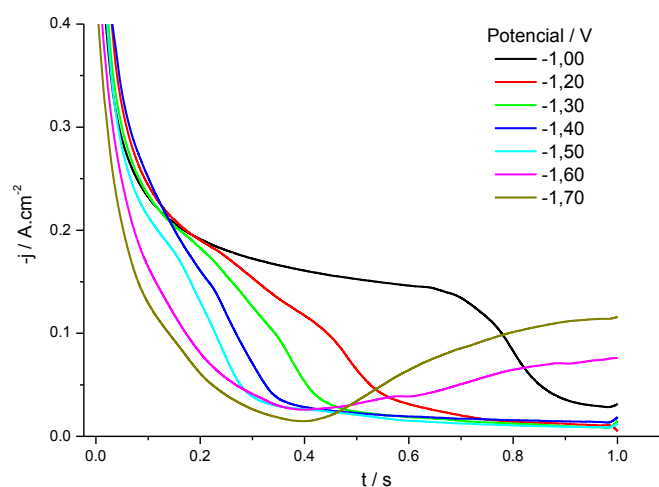


**Fig. 4. 15 – Cronoamperogramas obtidos com macroeléctrodo de GC na mistura 1 a 60 °C duração de (a) 1 segundos, intervalo de potenciais -1,20 a -1,70 V; (a') 1 segundos, intervalo de potenciais -1,70 a -2,20 V, sem qualquer limpeza prévia da superfície (b) 10 segundos, com limpeza mecânica prévia da superfície.**

Comparando os resultados da Fig. 4. 14 com os da Fig. 4. 15 verifica-se que independentemente da limpeza do eléctrodo os cronoamperogramas são idênticos. As únicas diferenças residem no facto de que quando não existe limpeza prévia do eléctrodo, um determinado comportamento é atingido a potenciais menos negativos. Assim sugere-se que a alteração do estado da superfície não altera o mecanismo pelo qual se dá a deposição.

Na Fig. 4. 14(a) a densidade de corrente atinge valores muito próximos de zero no intervalo de potenciais de -1,70 a -1,80 V, permanecendo quase constante até ao fim do salto de potencial. A ampliação inserida na Fig. 4. 15(a') mostra que mesmo para o potencial de -1,70 V ocorre uma ligeira subida da densidade de corrente a tempos mais longos. Esta observação é consistente com o obtido na voltametria cíclica sendo notória a formação de um filme tipo “passivo” na superfície do eléctrodo.

Uma vez verificado que os cronoamperogramas são idênticos e para facilitar a obtenção de resultados e evitar os problemas relacionados com remoção sistemática do eléctrodo do sistema para o seu polimento, foi realizada uma experiência a tempos mais curtos usando microeléctrodos, com salto de potencial prévio de limpeza electroquímica, sendo os resultados na apresentados na Fig. 4. 16.



**Fig. 4. 16 – Cronoamperogramas obtidos com microeléctrodo de GC (duração 1 segundo) na mistura 1 a 60 °C, com limpeza electroquímica prévia consistindo num salto de 10 segundos ao potencial 0V**

A Fig. 4. 16 indica a ocorrência de “passivação” parcial da superfície do eléctrodo a partir do potencial -1,00 V, valor este que é próximo do potencial de pico nos voltamogramas cíclicos, após o qual se observa uma diminuição rápida da densidade de corrente e subsequente “passivação” do eléctrodo (Fig. 4. 1 e Fig. 4. 3). Para potenciais mais negativos observa-se também um aumento da densidade de corrente.

Para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos neste processo de deposição, realizaram-se ajustes aos cronoamperogramas obtidos utilizando-se as equações

apresentadas no capítulo 2. Como não se obtém picos de densidade de corrente nos perfis  $i-t$ , não foi possível realizar os estudos adimensionais tendo em conta as representações  $\frac{i}{i_m} = f\left(\frac{t}{t_m}\right)$ ,  $\frac{i}{i_m} = f\left(\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right)$  e  $\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = f\left(\frac{t}{t_m}\right)$  sendo apenas possível realizar ajustes não lineares através das equações mencionadas atrás. A Tabela 4. 2 sumariza as equações usadas nestes ajustes não lineares, sendo que o significado dos parâmetros  $p_1$  e  $p_2$  variam consoante a contribuição considerada (como explicado no capítulo 2). Uma vez que é observado nos voltamogramas cíclicos a formação de um filme na superfície do eléctrodo que provoca a sua “passivação” quase total, optou-se por incluir nos ajustes não lineares realizados a hipótese da ocorrência de um processo de adsorção ( $j_r$ ), como demonstrado por Milchev et al.<sup>[13-15]</sup>.

**Tabela 4. 2 – Sistematização das equações utilizadas nos ajustes não lineares.**

Contribuição	Controlado por:	Crescimento	Abreviatura	Equação
Dupla camada	-----	-----	$j_{dl}$	$p_1 \exp(-p_2 t)$
Redução	-----	-----	$j_r$	$p_1 \exp(-p_2 t)$
Nucleação instantânea	Incorporação ad-átomos	2D	$j_{2D_{i-li}}$	$p_1 t \exp(-p_2 t^2)$
		3D	$j_{3D_{i-li}}$	$p_1 [1 - \exp(-p_2 t^2)]$
	difusão	2D	$j_{2D_{i-dc}}$	$p_1 \exp(-p_2 t)$
		3D	$j_{3D_{i-dc}}$	$p_1 t^{-1/2} [1 - \exp(-p_2 t)]$
Nucleação progressiva	Incorporação ad-átomos	2D	$j_{2D_{p-li}}$	$p_1 t^2 \exp(-p_2 t^3)$
		3D	$j_{3D_{p-li}}$	$p_1 [1 - \exp(-p_2 t^3)]$
	Difusão	3D	$j_{3D_{p-dc}}$	$p_1 t^{-1/2} [1 - \exp(-p_2 t^2)]$

A combinação das várias contribuições dá origem a que a numeração dos parâmetros,  $p_1$  e  $p_2$ , possa ser alterada. Por exemplo se se considerar que a densidade de corrente total obtida no cronoamperograma é o resultado da contribuição da dupla camada e de um mecanismo de nucleação instantânea com crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina, a densidade de corrente devida a estas duas contribuições vem:

$$j = j_{dl} + j_{2D_{i-li}} = \overbrace{p_1 \exp(-p_2 t)}^{j_{dl}} + \overbrace{p_3 t \exp(-p_4 t^2)}^{j_{2D_{i-li}}}$$



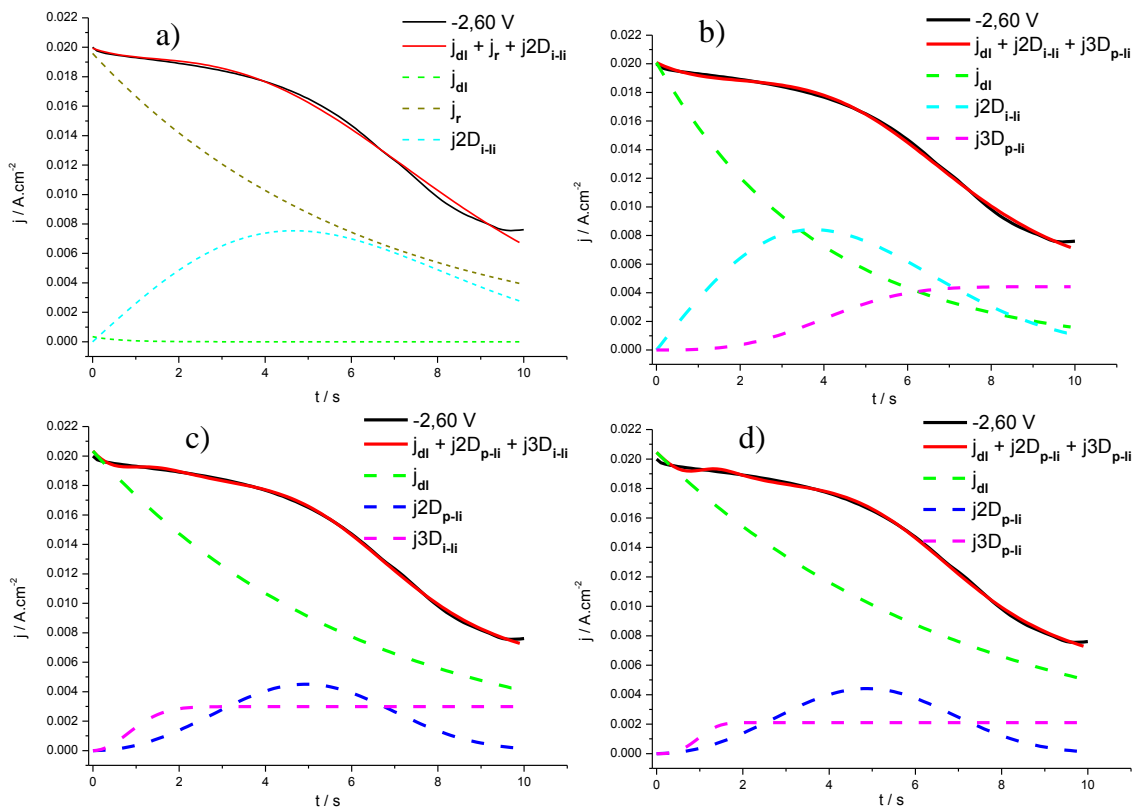
A contribuição da dupla camada está presente em todos os cronoamperogramas, pois mesmo que não ocorra nucleação, ocorre sempre uma reorganização das cargas na interface eléctrodo/electrólito.

Optou-se por ajustar inicialmente os cronoamperogramas obtidos com limpeza mecânica prévia do eléctrodo (Fig. 4. 15(b)), sendo apresentados na Tabela 4. 3 os parâmetros de todos os ajustes efectuados para o cronoamperograma a -2,60 V em macroeléctrodo e na Fig. 4. 17 as melhores representações gráficas obtidas pelos ajustes (são consideradas apenas as representações gráficas dos ajustes cujos parâmetros obtidos são considerados aceitáveis – valores maiores que zero e erros associados com ordem de grandeza menor que o valor obtido).

**Tabela 4. 3 – Parâmetros dos ajustes realizados ao perfil j-t da Fig. 4. 15(b) para o salto de potencial -2,60 V obtido com macroeléctrodo de GC.**

mecanismo	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>	P <sub>6</sub>
$j_{dl} + j2D_{i-li}$	0,0197 ±0.0001	0,164 ±0.009	0,0027 ±0.0001	0,0228 ±0.0007		
$j_{dl} + j2D_{p-li}$	0,0208 ±9e-05	0,104 ±0.001	0,000400 ±9e-06	0,0066 ±0.0002		
$j_{dl} + j3D_{i-li}$	0,0216 ±0.0007	0,17 ±0.06	0,006 <b>±0.003</b>	0,25 ±0.06		
$j_{dl} + j3D_{p-li}$	0,0218 ±0.0005	0,15 ±0.03	0,004 <b>±0.001</b>	0,12 ±0.04		
$j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$	0,0003 ± 8e-05	1,6164 ± 0.467	0,0196 ± 0.0008	0,16 ± 0.02	0,0027 ± 0.0001	0,023 ±0.002
$j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$	0,0144 <b>±13</b>	0,10 <b>±0.9</b>	0,006 <b>±13</b>	0,10 <b>±3</b>	0,00040 ±2e-05	0,0066 ±0.0002
$j_{dl} + j_r + j3D_{i-li}$	0,02 <b>±17</b>	0,16 <b>±11</b>	0,003 <b>±17</b>	0,14 <b>±56</b>	0,005 <b>±0.003</b>	0,3 <b>±0.1</b>
$j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$	0,02 <b>±33</b>	0,15 <b>±8</b>	0,0034 <b>±33</b>	0,16 <b>±47</b>	0,005 <b>±0.002</b>	0,12 ±0.04
$j_{dl} + j2D_{i-dc}$	0,02 <b>±29</b>	0,09 <b>±4</b>	0,003 <b>±29</b>	0,08 <b>±26</b>		
$j_{dl} + j3D_{i-dc}$	0,016 ±0.001	0,15 <b>±0.3</b>	0,02 <b>±0.04</b>	0,5 <b>±1</b>		
$j_{dl} + j3D_{p-dc}$	0,0208 ±0.0005	0,21 ±0.06	0,019 ±0.005	0,132 ±0.009		
$j_{dl} + j_r + j3D_{i-dc}$	0,01 <b>±73</b>	0,1 <b>±31</b>	0,003 <b>±73</b>	0,1 <b>±149</b>	0,02 <b>±0.07</b>	0,4 <b>±2</b>
$j_{dl} + j_r + j3D_{p-dc}$	0,01 <b>±35</b>	0,2 <b>±5</b>	0,006 <b>±35</b>	0,2 <b>±12</b>	0,019 ±0.005	0,13 ±0.02
$j_{dl} + j2D_{i-li}+j3D_{i-li}$	0,0202 ± 0.0001	0,3 <b>±0.2</b>	0,003 <b>±0.003</b>	0,030 ±0.004	0,004 <b>±0.002</b>	0,05 <b>±0.1</b>
$j_{dl} + j2D_{i-li}+j3D_{p-li}$	0,0201 ± 1e-04	0,25 ±0.04	0,0037 ±0.0005	0,036 ±0.001	0,0044 ±0.0006	0,011 ±0.002
$j_{dl} + j2D_{i-li}+j3D_{i-dc}$	0,0197 ±0.0007	0,4 <b>±0.1</b>	0,0041 ±0.0002	0,028 ±0.002	0,03 <b>±0.08</b>	0,06 <b>±0.2</b>
$j_{dl} + j2D_{i-li}+j3D_{p-dc}$	0,0202 ±0.0001	0,31 ±0.02	0,0042 ±0.0002	0,027 ±0.003	0,09 <b>±1</b>	0,001 <b>±0.02</b>
$j_{dl} + j2D_{p-li}+j3D_{i-li}$	0,02030 ±6e-05	0,161 ±0.005	0,000400 ±3e-06	0,00550 ±8e-05	0,0030 ±0.0002	0,76 ±0.05
$j_{dl} + j2D_{p-li}+j3D_{p-li}$	0,02040 ± 6e-05	0,141 ± 0.003	0,000400 ± 4e-06	0,00570 ± 8e-05	0,0021 ± 0.0001	0,76 ± 0.08

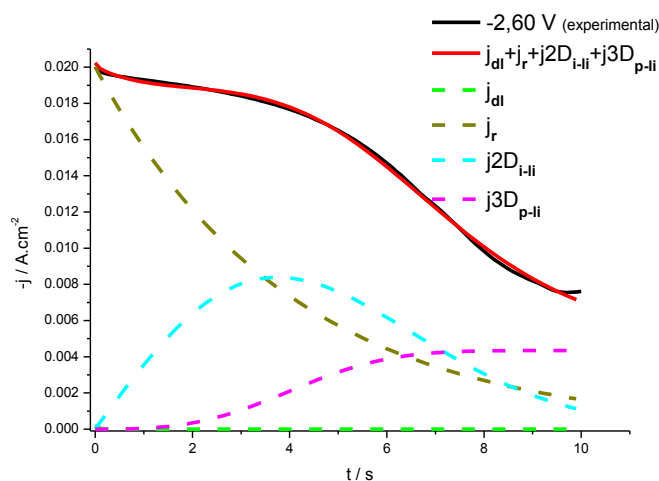
\* encontram-se a vermelho os erros cuja ordem de grandeza é igual ou superior ao valor do parâmetro obtido



**Fig. 4. 17 – Comparação do cronoamperograma obtido a -2,60 V (Fig. 4. 15(b)) com macroelectrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação: a)  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$ ; b)  $j = j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$ ; c)  $j = j_{dl} + j2D_{p-li} + j3D_{i-li}$ ; d)  $j = j_{dl} + j2D_{p-li} + j3D_{p-li}$**

É possível verificar pela observação da Fig. 4. 17 que os ajustes considerando o mecanismo de nucleação 2D progressiva ( $j2D_{p-li}$ ) seguida de nucleação 3D instantânea ( $j3D_{i-li}$ ) (Fig. 4. 17(c)) ou de uma nucleação 3D progressiva ( $j3D_{p-li}$ ) (Fig. 4. 17(d)) não constituem um bom modelo, pois existe uma discrepância inicial observando-se a formação de um pequeno pico a 2 segundos no modelo teórico global (a vermelho) e, admite que ocorre primeiro um crescimento 3D e só depois um crescimento 2D (observado pelas contribuições de cada um), sendo que o primeiro se mantém constante após os 2 segundos iniciais, o que não justificaria a ligeira subida da intensidade de corrente a tempos mais longos que se observa no perfil i-t experimental a -2,60 V. Esta subida de intensidade também não é justificada no caso do ajuste com a equação  $j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$  (Fig. 4. 17(a)). Assim o melhor ajuste seria o representado na Fig. 4. 17(b), que considera a contribuição da dupla camada ( $j_{dl}$ ), juntamente com um mecanismo de nucleação instantânea com crescimento 2D seguido de uma nucleação progressiva com crescimento 3D, ambas controladas pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina ( $j = j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$ ). É de notar que a contribuição da dupla camada para a densidade de corrente medida nos ajustes (b),(c) e (d) da Fig. 4. 17 é bastante prolongada no tempo, o que é muito pouco provável, mesmo utilizando líquidos iónicos<sup>[1]</sup>. A contribuição

apresentada até aqui como dupla camada e que exhibe o comportamento de uma exponencial tem de ser devida a um processo que tende a cessar com o tempo, já que a densidade de corrente devida a esta contribuição tende para zero à medida que o tempo decorrido aumenta. Assim e juntando as evidências obtidas pelos voltamogramas cíclicos é provável que esta contribuição seja devida a um processo de adsorção do produto da redução dos iões de Cr(III). O comportamento desta contribuição é semelhante ao obtido por Zapryanova et al.<sup>[15]</sup>. Com base nesta informação foi adicionada a este ajuste outra contribuição com comportamento de uma exponencial na tentativa de se distinguir entre a densidade de corrente devida à dupla camada e o processo de adsorção, sendo a representação gráfica do ajuste obtido apresentada na Fig. 4. 18. Nesta figura encontra-se representado também o comportamento de cada contribuição utilizada para o ajuste.



**Fig. 4. 18 – Comparação do cronoamperograma obtido ao potencial de -2,60 V com macroeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{i-II} + j3D_{p-II}$ .**

Observa-se na Fig. 4. 18 que, como seria de esperar, a densidade de corrente devida à dupla camada não se observa nesta escala de tempo, terminando a sua contribuição muito rapidamente. O processo de adsorção de espécies de Cr(II) na superfície do eléctrodo compete com o da nucleação, ocupando sítios activos na superfície do eléctrodo e impedindo que a nucleação se dê em maior extensão. A tempos mais longos observa-se o crescimento de núcleos de um modo tridimensional, sendo que a nucleação ocorre de uma forma progressiva.

Foi feito o mesmo tratamento para o potencial -2,40 V, apresentando-se nas Tabela 4. 4 e Tabela 4. 5 os parâmetros dos ajustes efectuados e na Fig. 4. 19 as melhores representações gráficas obtidas considerando apenas os ajustes numéricos cujos valores dos parâmetros fossem aceitáveis.

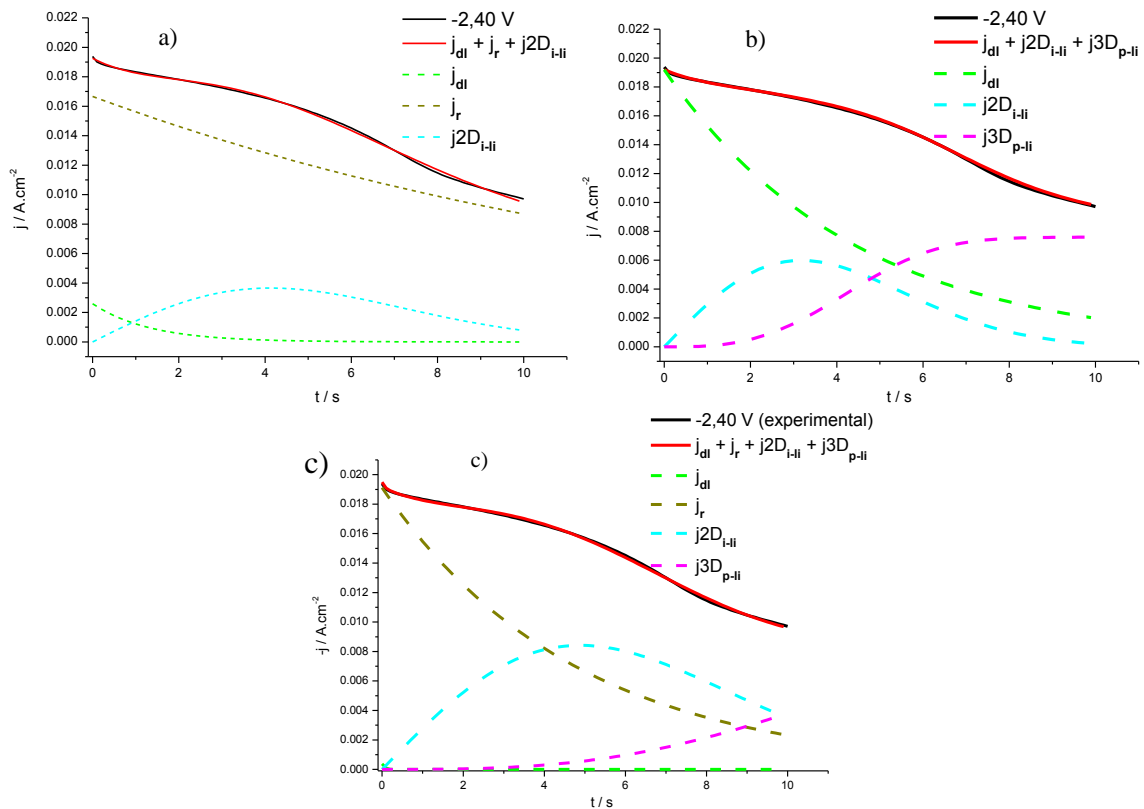
Tabela 4. 4 – Parâmetros dos ajustes realizados ao perfil i-t da Fig. 4. 15(b) para o salto de potencial -2,40 V obtido com macroelétrodo de GC.

mecanismo	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>	P <sub>6</sub>
$j_{dl} + j2D_{i-li}$	0,01880 ±6e-05	0,083 ±0.003	0,00110 ± 3e-05	0,022 ±0.001		
$j_{dl} + j2D_{p-li}$	0,01940 ±3e-05	0,0697 ±0.0004	0,000200 ±4e-06	0,0065 ±0.0001		
$j_{dl} + j3D_{i-li}$	0,0199 ±0.0002	0,1375 ±0.016	0,0052 ±0.00079	0,1865 ±0.013		
$j_{dl} + j3D_{p-li}$	0,0201 ±0.00014	0,1184 ±0.0076	0,0041 ±0.00042	0,0708 ±0.0071		
$j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$	0,0093 ±0.00041	0,3545 ±7.3e-06	0,0100 ±0.00096	0,0224 ±5.2e-05	0,0021 ±0.0019	0,0280 ±0.00013
$j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$	0,0138 + 5.1	0,0694 + 0.40	0,0057 + 5.1	0,0705 + 1.1	0,0002 +8.2e-06	0,0065 ±0.00014
$j_{dl} + j_r + j3D_{i-li}$	0,0172 +7.6	0,1357 +0.86	0,0027 +7.6	0,1397 +6.1	0,0052 ±0.00086	0,1870 ±0.017
$j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$	0,0177 +6.5	0,1172 +2.2	0,0024 +6.5	0,1296 +17	0,0041 ±0.00053	0,0710 ±0.0080
$j_{dl} + j2D_{i-dc}$	0,0197 +1.5	0,0638 +0.37	0,0006 +1.5	0,0733 +13		
$j_{dl} + j3D_{i-dc}$	0,0166 ±0.0012	0,1065 +0.45	0,0150 +0.099	0,3076 +1.7		
$j_{dl} + j3D_{p-dc}$	0,0196 ±7.5e-05	0,1433 ±0.0061	0,0155 ±0.00081	0,0807 ±0.0017		
$j_{dl} + j_r + j3D_{i-dc}$	0,0123 +14	0,1002 +9.3	0,0044 +14	0,1169 +28	0,0146 +0.12	0,3054 +2.1
$j_{dl} + j_r + j3D_{p-dc}$	0,0139 +4.9	0,1448 +1.3	0,0057 +4.9	0,1374 +3.1	0,0155 ±0.0010	0,0808 ±0.0030
$j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{i-li}$	0,0193 ±6.4e-05	0,1489 ±0.099	0,0015 +0.0017	0,0358 ±0.0017	0,0048 ±0.0040	0,0507 +0.059
$j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$	0,0192 ±0.00027	0,2271 ±1.5e-05	0,0031 ±0.00068	0,0495 ±4.1e-05	0,0076 ±0.00040	0,0089 ±9.5e-05
$j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{i-dc}$	0,0184 ±0.00034	0,3381 ±1.3e-05	0,0027 +0.0017	0,0270 ±0.00015	0,0925 ±5.2e-05	0,0281 ±0.00016
$j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{p-dc}$	0,0192 ±6.2e-05	0,2149 ±0.010	0,0026 ±0.00011	0,0239 ±0.0022	0,1415 +0.66	0,0012 ±0.0059
$j_{dl} + j2D_{p-li} + j3D_{i-li}$	0,0193 ±0.00010	0,0637 ±0.0052	0,0002 ±1.7e-05	0,0070 ±0.00041	0,0007 +345	0,0000 +2.3
$j_{dl} + j2D_{p-li} + j3D_{p-li}$	0,0191 ±2.0e-05	0,0486 ±0.00095	0,0002 ±4.4e-06	0,0059 ±7.2e-05	-0,0021 ±0.0001	0,0253 ±0.0011

\* encontram-se a vermelho os erros cuja ordem de grandeza é igual ou superior ao valor do parâmetro obtido

Tabela 4. 5 – Parâmetros dos ajustes realizados com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$  realizados ao perfil i-t da Fig. 4. 15(b) para o salto de potencial -2,40 V obtido com macroelétrodo de GC.

P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>	P <sub>6</sub>	P <sub>7</sub>	P <sub>8</sub>
0,000225 ± 8,01e-06	16 ± 1	0,0200 ± 1e-04	0,25 ± 0,04	0,0037 ± 0,0005	0,035 ± 0,001	0,0043 ± 0,0006	0,010 ± 0,002



**Fig. 4. 19 – Comparação do cronoamperograma obtido a -2,40 V (Fig. 4. 15(b)) com macroelétrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação: a)  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$ ; b)  $j = j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$ ; c)  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$ .**

Como observado para o potencial -2,60 V e por comparação dos dos ajustes apresentados na Fig. 4. 19 o que melhor traduz o transiente de densidade de corrente obtido, para o potencial -2,40 V, também é o que engloba as contribuições  $j_{dl} + j_r + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$ . A variação de cada contribuição com o potencial aplicado revela uma evolução coerente com o que seria de esperar, como pode ser observado na Fig. 4. 20, ao contrário do que ocorre com os outros dois modelos.

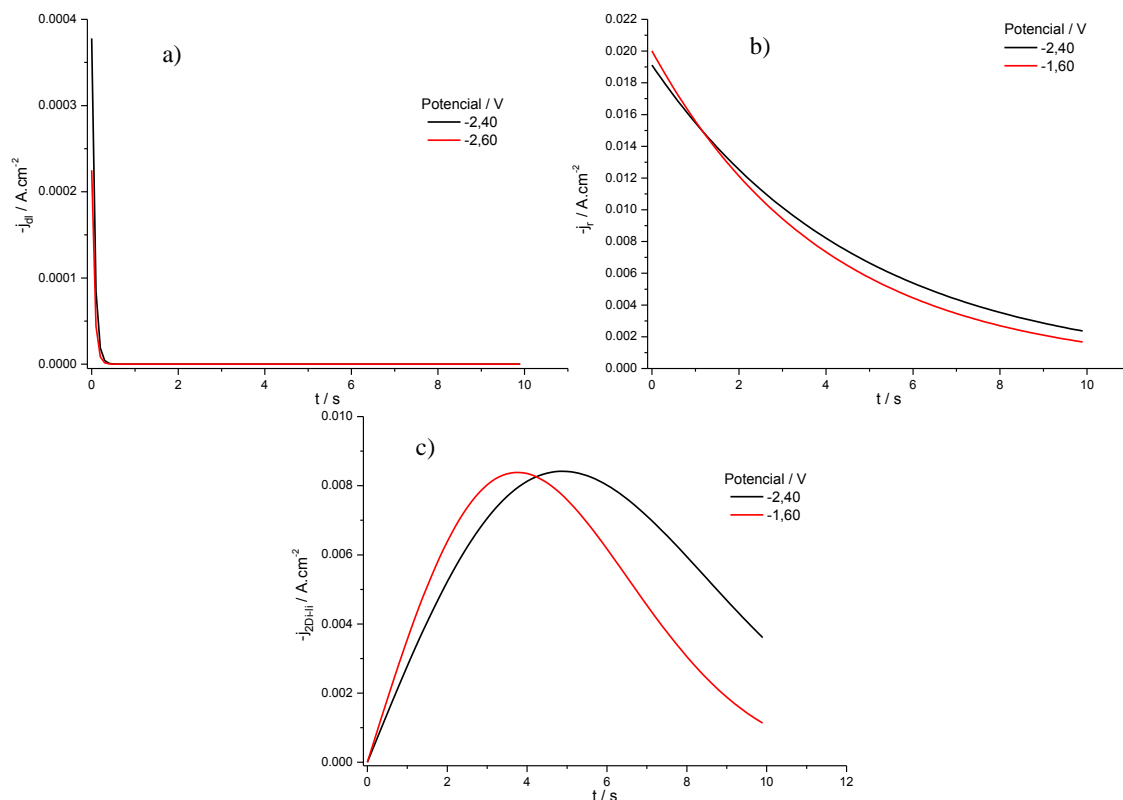


Fig. 4. 20 – Representação das contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais de -2,60 V e -2,40 V (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 15(b)) num macroeléctrodo com polimento prévio: a)  $i_{dl}$ ; b)  $i_r$  e c)  $i_{3D_{i-li}}$ .

No ajuste com a equação  $j_{dl} + j_r + j_{2D_{i-li}}$  (Fig. 4. 21) a contribuição da dupla camada apresenta uma dependência demasiado elevada relativamente ao potencial aplicado, contrariando o que seria de esperar. Por outro lado no ajuste obtido com a equação  $j_{dl} + j_{2D_{i-li}} + j_{3D_{p-li}}$  a contribuição da dupla camada permanece quase inalterada e a contribuição da nucleação 2D instantânea aumenta com o potencial, como seria de esperar, mas a variação da contribuição da nucleação 3D progressiva é oposta ao que seria aceitável, pois se esta contribuição só se começa a sentir a potenciais mais elevados, então teria que aumentar com o potencial aplicado e não ao contrário como se verifica pela observação da Fig. 4. 22.

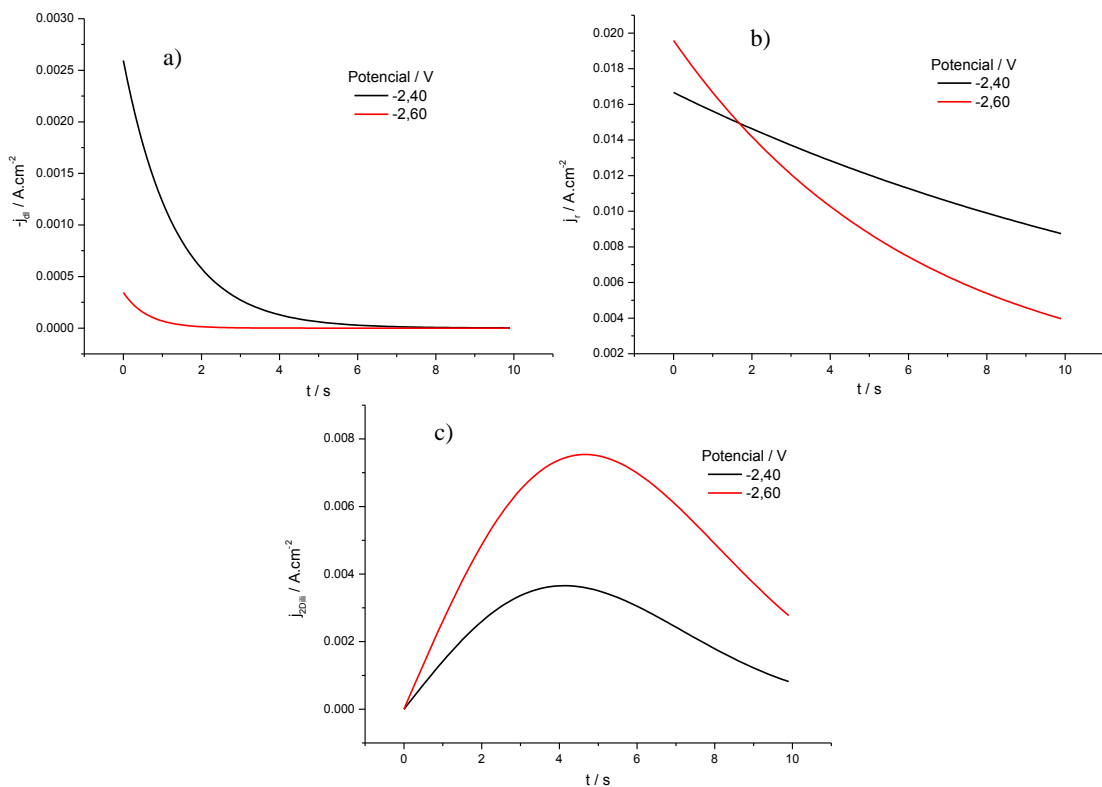


Fig. 4. 21 – Representação das contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais de -2,60 V e -2,40 V (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 15(b)) num macroeléctrodo com polimento prévio: a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$  e c)  $j_{2D_{l-li}}$ .

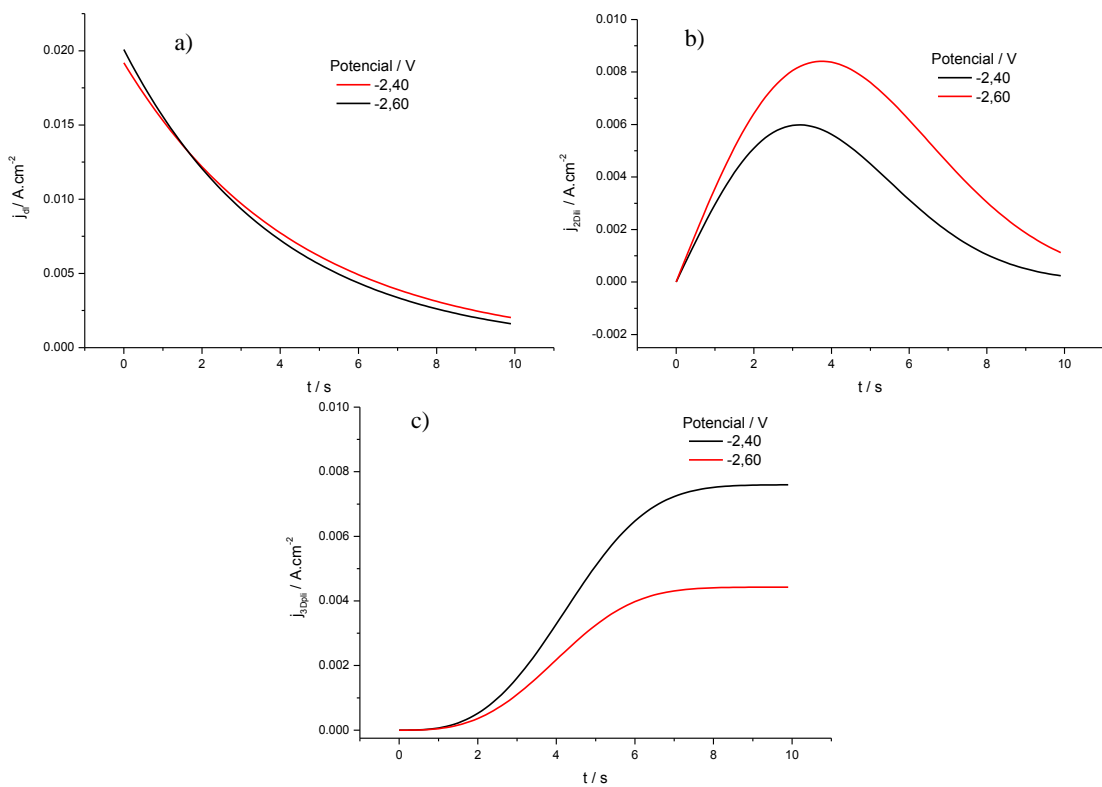


Fig. 4. 22 – Representação das contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais de -2,60 V e -2,40 V (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 15(b)) num macroeléctrodo com polimento prévio: a)  $i_{dl}$ ; b)  $i_{2D_{l-li}}$  e c)  $i_{3D_{p-li}}$ .

Assim pelo exposto atrás foram realizados ajustes não lineares utilizando-se a equação  $j_{dl} + j_r + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$ , nos casos em que se observa a subida da densidade de corrente a tempos mais longos, e a equação  $j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$  nos casos em que tal não se observa. Os resultados dos parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 4. 6 e na Fig. 4. 23 mostram-se as representações gráficas obtidas.

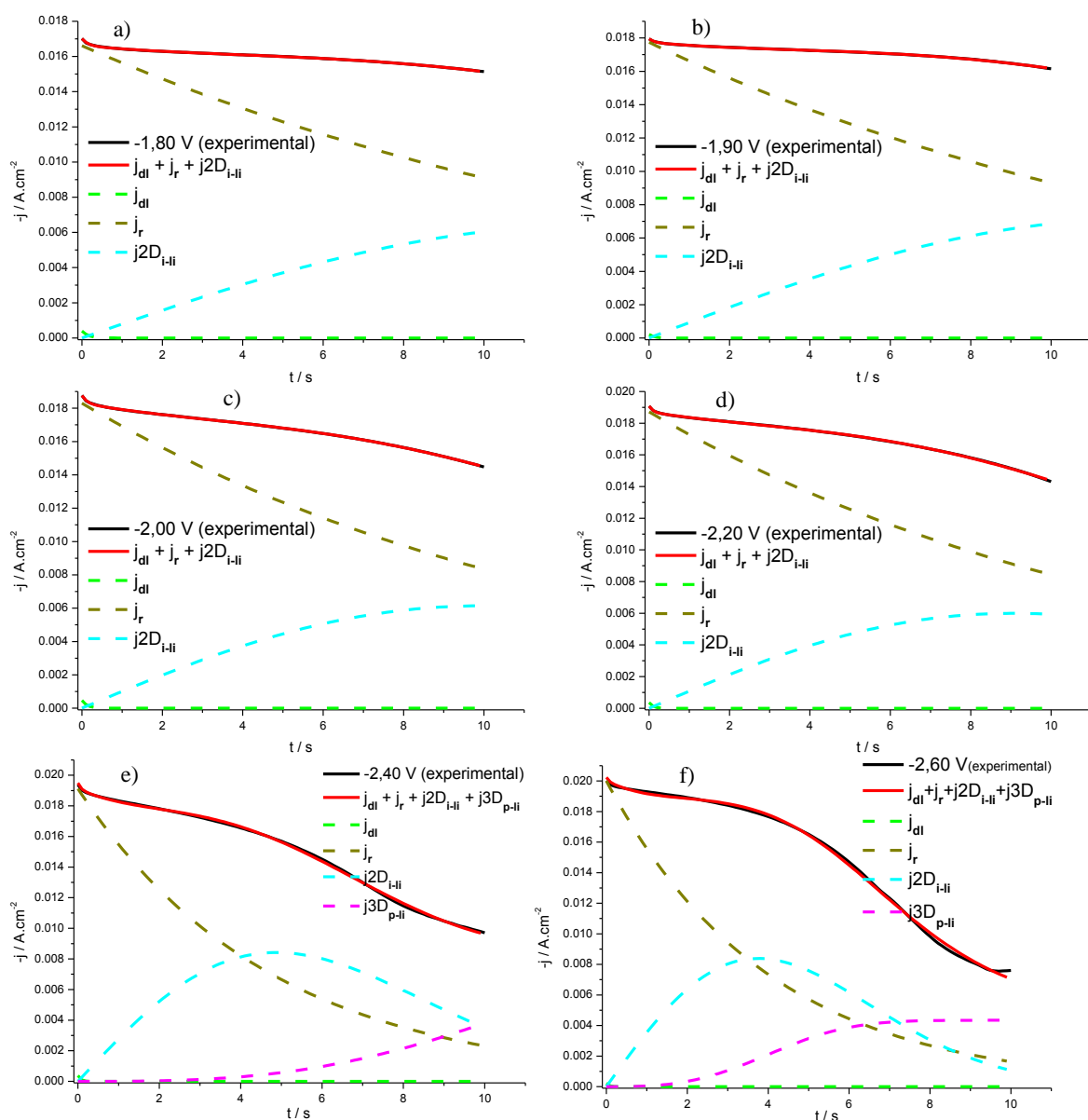
**Tabela 4. 6 – Parâmetros dos ajustes realizados com a equação  $j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$  (intervalo de potenciais de -1,50 V a -2,20) ou com a equação  $j_{dl} + j_r + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$  (potenciais -2,40 V e -2,60 V) nos perfis j-t da Fig. 4. 15(b) usando macroelectrodo de GC.**

E / V	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	p <sub>3</sub>	p <sub>4</sub>	p <sub>5</sub>	p <sub>6</sub>	p <sub>7</sub>	p <sub>8</sub>
-1,60	0,00056 ± 1e-05	7,1 ± 0,3	0,014593 ± 7e-06	0,058 ± 0,002	0,00068 ± 2e-05	0,00162 ± 5e-05		
-1,70	0,00053 ± 1e-05	7,4 ± 0,3	0,015559 ± 6e-06	0,056 ± 0,001	0,00063 ± 2e-05	0,00153 ± 5e-05		
-1,80	0,000395 ± 8e-06	6,3 ± 0,3	0,016612 ± 5e-06	0,0602 ± 0,0009	0,00079 ± 1e-05	0,00272 ± 2e-05		
-1,90	0,000213 ± 8e-06	7,5 ± 0,6	0,017736 ± 5e-06	0,0644 ± 0,0009	0,00093 ± 1e-05	0,00307 ± 2e-05		
-2,00	0,000465 ± 9e-06	7,7 ± 0,3	0,018296 ± 5e-06	0,0786 ± 0,0008	0,00101 ± 1e-05	0,004960 ± 9e-06		
-2,20	0,00037 ± 2e-05	10 ± 1	0,01871 ± 1e-05	0,080 ± 0,002	0,00109 ± 2e-05	0,00606 ± 2e-05		
-2,40	0,00038 ± 4e-05	14,979 ± 2e-05	0,019 ± 0,002	0,2112 ± 0,0002	0,0028 ± 0,0001	0,021 ± 0,003	0,01058 ± 3e-161	0,00044 ± 9e-158
-2,60	0,000225 ± 8e-06	16 ± 1	0,0200 ± 0,0001	0,25 ± 0,04	0,0037 ± 0,0005	0,035 ± 0,001	0,0043 ± 0,0006	0,010 ± 0,002

Em que  $p_1 = k_{ads}$  ;  $p_2 = k_{des}$  ;  $p_3 = a_r$  ;  $p_4 = b_r$  ;  $p_5 = \frac{2nF\pi hMN_0k_g^2}{\rho}$  ;  $p_6 = \frac{\pi M^2N_0k_g^2}{\rho^2}$  ;  $p_7 = nFk'_g$  e

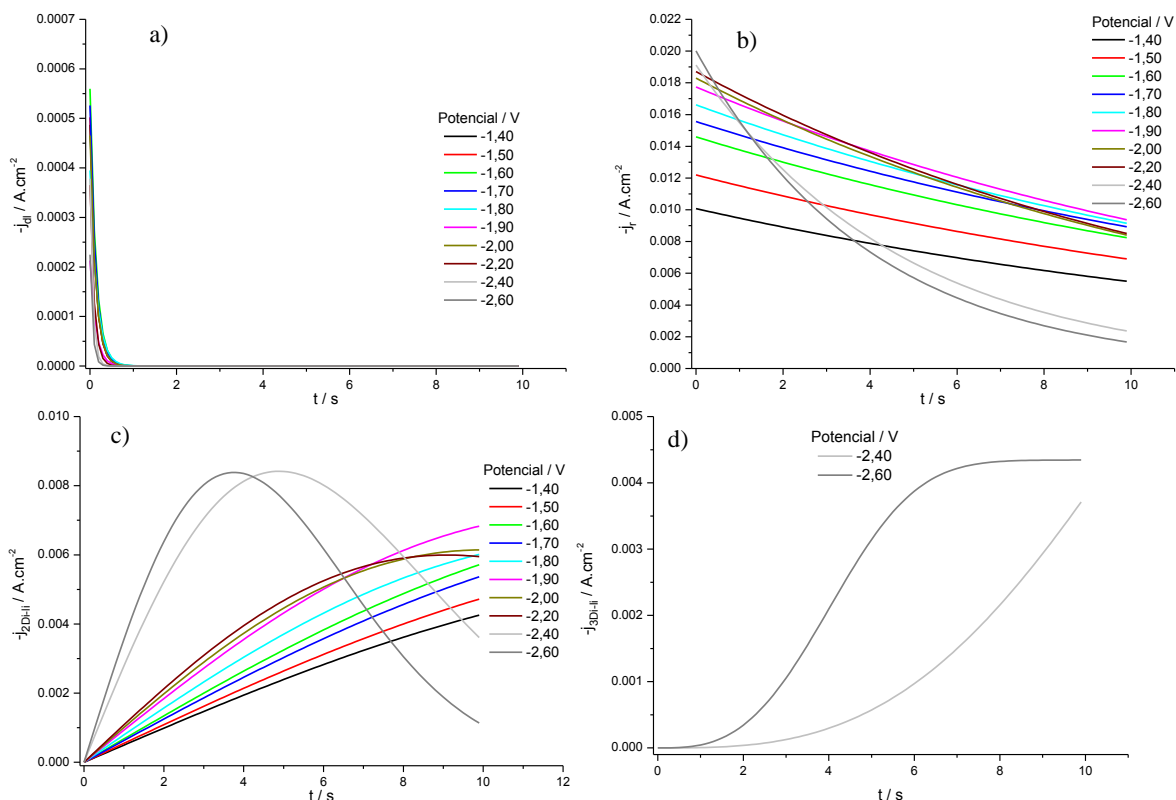
$$p_8 = \frac{\pi M^2k_g^2AN_0}{3\rho^2}$$





**Fig. 4. 23 – Comparação do cronoamperograma obtido a vários potenciais (Fig. 4. 15(b)): a) -1,80 V; b) 1,90 V; c) -2,00 V; d) -2,20 V; e) -2,40 V; f) -2,60 V com macroelectrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação  $j = j_{dl} + j_r + j_{2D_{i-li}}$  ou  $j = j_{dl} + j_r + j_{2D_{i-li}} + j_{3D_{p-li}}$ , conforme indicado.**

Deste estudo concluiu-se que para, o macroelectrodo de GC, considerando os cronoamperogramas obtidos com polimento mecânico prévio da superfície o mecanismo mais provável da deposição do composto estável de crómio(II) com este líquido é o da nucleação instantânea com crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina. A mudança para crescimento 3D deverá ser o resultado de crescimento de núcleos de crómio a potenciais mais catódicos. Esta hipótese é reforçada pela evolução das contribuições ( $j_{dl}$ ,  $j_r$ ,  $j_{2D_{i-li}}$  e  $j_{3D_{p-li}}$ ) com o potencial aplicado (Fig. 4. 24).



**Fig. 4. 24 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 15(b)) num macroelectrodo de GC com polimento prévio): a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$ ; c)  $j_{2D_{i-li}}$ ; d)  $j_{3D_{p-li}}$ .**

Tendo em conta que a maior parte do depósito obtido com esta mistura não deverá corresponder a cromo metálico não foi possível determinar os parâmetros cinéticos  $N_0$ ,  $k_g$ ,  $k'_g$ ,  $A$  e  $h$ , já que para tal é necessário considerar o valor da massa molecular do material depositado, bem como o valor da sua densidade.

Tendo como base o modelo teórico considerado ( $j_{dl} + j_r + j_{2D_{i-li}} + j_{3D_{p-li}}$  ou  $j_{dl} + j_r + j_{2D_{i-li}}$ , consoante os casos) realizaram-se ajustes aos cronoamperogramas obtidos com limpeza electroquímica prévia (Fig. 4. 14(a)), sendo apresentados os valores dos parâmetros na Tabela 4. 7, as representações gráficas dos ajustes numéricos na Fig. 4. 25 e a representação de cada contribuição, com o potencial aplicado na Fig. 4. 26.

**Tabela 4. 7 – Parâmetros dos ajustes realizados com a equação  $j_{dl} + j_r + j2D_{i-II}$  (intervalo de potenciais de -1,60 V a -2,00) ou com a equação  $j_{dl} + j_r + j2D_{i-II} + j3D_{p-II}$  (intervalo de potenciais de -2,20 V a -2,80) nos perfis j-t da Fig. 4. 14(a) usando macroelétrodo de GC.**

E / V	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>	P <sub>6</sub>	P <sub>7</sub>	P <sub>8</sub>
-1,60	0,000284 ± 9e-06	14,2 ± 0,7	0,008684 ± 2e-06	0,0940 ± 0,0006	0,000592 ± 4e-06	0,005767 ± 8e-06		
-1,70	0,000208 ± 7e-06	8,5 ± 0,5	0,009626 ± 3e-06	0,1140 ± 0,0006	0,000814 ± 4e-06	0,007148 ± 6e-06		
-1,80	0,00032 ± 3e-05	15,1 ± 0,6	0,010699 ± 4e-06	0,2133 ± 0,0008	0,001636 ± 4e-06	0,01406 ± 1e-05		
-2,00	0,000286 ± 1e-06	15,6 ± 0,9	0,01293 ± 1e-05	0,346 ± 0,002	0,003019 ± 9e-06	0,02569 ± 2e-05		
-2,20	0,000020 ± 2e-06	16,0 ± 0,9	0,014466 ± 2e-05	0,477 ± 0,004	0,00461 ± 2e-05	0,0479 ± 0,0001	0,023 ± 0,002	0,00027 ± 3e-05
-2,54	0,000020 ± 1e-06	16,0 ± 0,6	0,015156 ± 7e-06	0,479 ± 0,003	0,00537 ± 3e-05	0,1038 ± 0,0001	0,007837 ± 4e-06	0,00660 ± 3e-05
-2,80	0,000025 ± 1e-06	16,4 ± 0,7	0,01516 ± 2e-05	0,92 ± 0,01	0,00834 ± 9e-05	0,233 ± 0,002	0,008477 ± 4e-06	0,0307 ± 0,0004

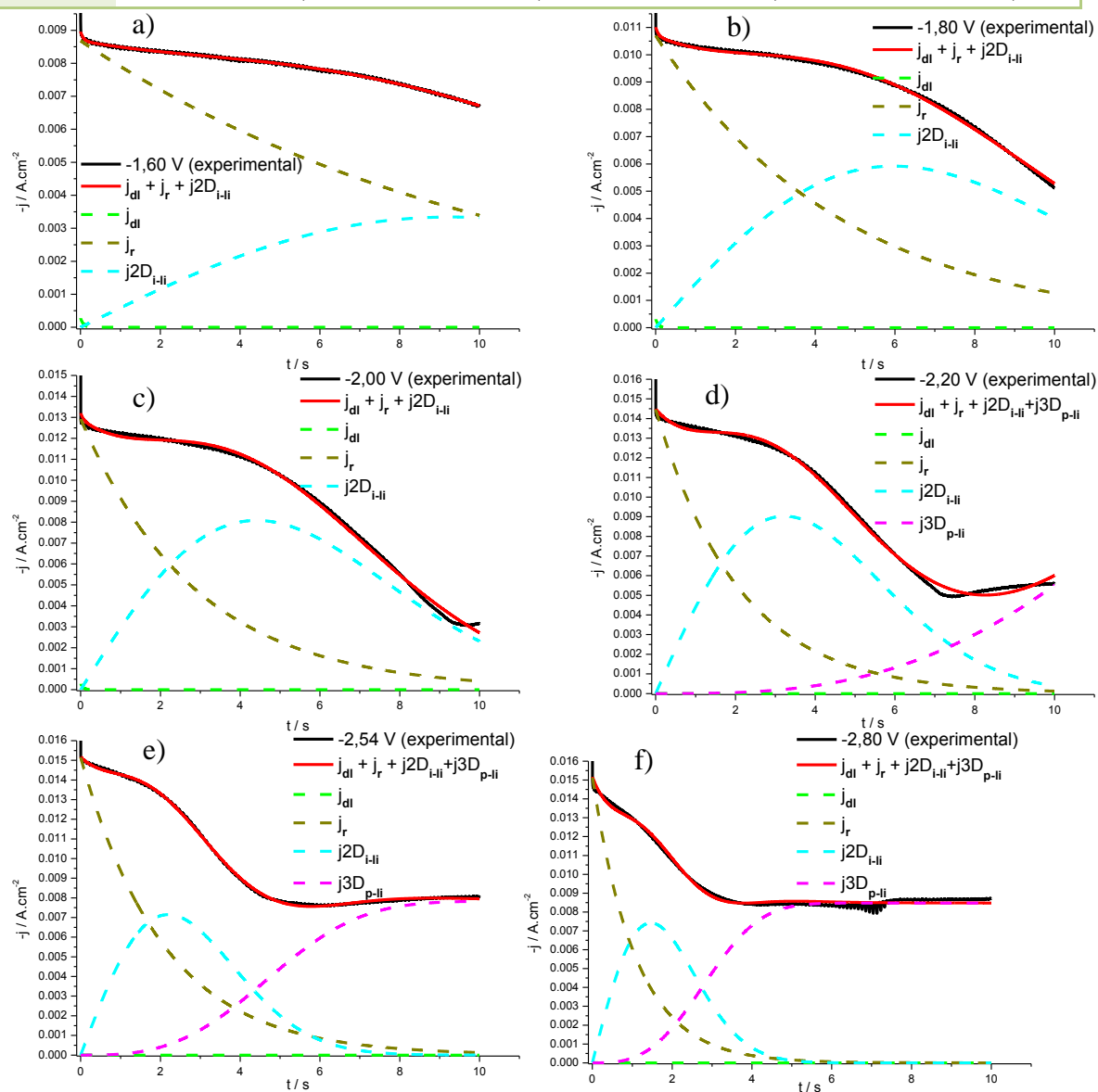


Fig. 4. 25 – Comparação do cronoamperograma obtido a vários potenciais (Fig. 4. 14 (a)): a) -1,60 V; b) 1,80 V; c) -2,00 V; d) -2,20 V; e) -2,54 V; f) -2,80 V com macroeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$  ou  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$ , conforme indicado.

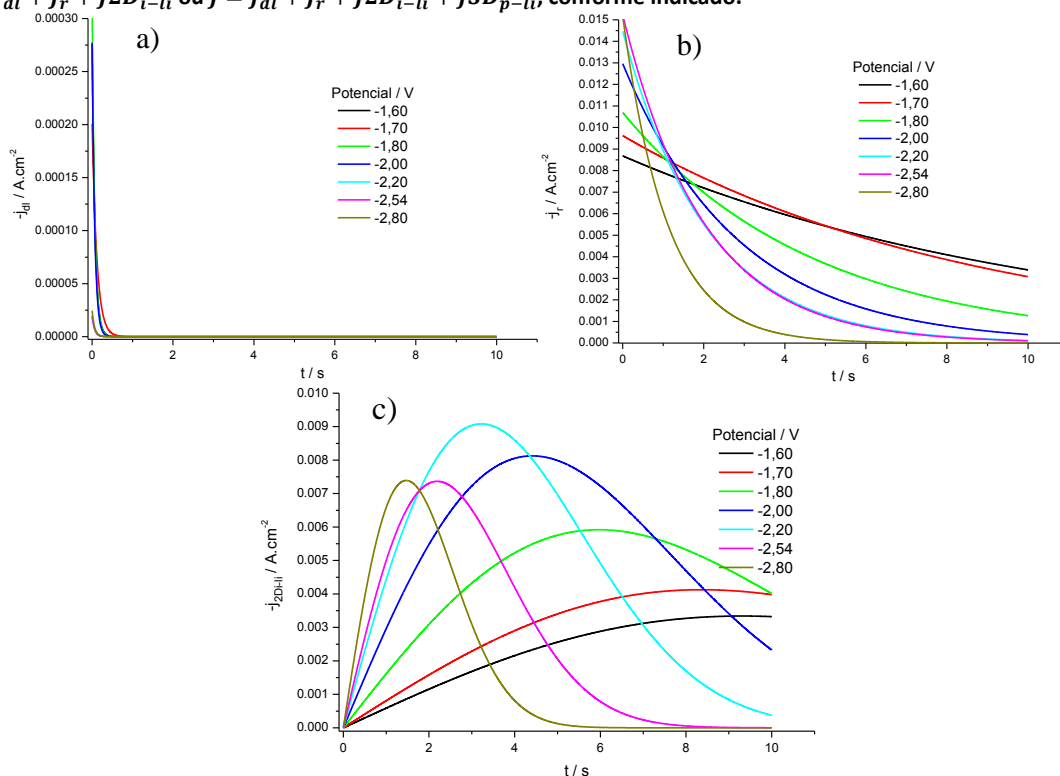


Fig. 4. 26 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 14(a)) num macroeléctrodo de GC com polimento prévio): a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$ ; c)  $j2D_{i-li}$ ; d)  $j3D_{p-li}$ .

Este conjunto de resultados reforça a hipótese de que o mecanismo para potenciais mais baixos engloba a contribuição de um processo de adsorção juntamente com uma nucleação 2D instantânea. Para potenciais mais negativos e a tempos mais longos propõem-se que o mecanismo predominante seja o da nucleação progressiva com crescimento 3D ( $j3D_{p-li}$ ) controlada pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina, sendo a equação electroquímica que reflecte cada mecanismo como a esquematizada na Fig. 4. 12.

Realizou-se o mesmo estudo de ajuste não linear aos cronoamperogramas obtidos com microeléctrodo de GC. Os valores dos parâmetros obtidos para cada ajuste efectuado encontram-se na Tabela 4. 8.

Para muitos dos ajustes efectuados para o potencial -1,60 V da Fig. 4. 14(b) não foi possível considerar todo o intervalo de duração do salto de potencial, sendo apresentado na Tabela 4. 8 o tempo considerado para cada ajuste. Considerando os valores dos parâmetros, e respectivos erros, e as melhores representações gráficas dos ajustes numéricos efectuados, foi possível restringir este estudo a dois mecanismos possíveis de

electrodeposição de crómio a partir da mistura 1 e em microelétrodos, sendo eles:

$j_{dl} + j_r + j_2D_{i-li}$  e  $j_{dl} + j_r + j_2D_{p-li}$ , como se mostra na Fig. 4. 27.

Tabela 4. 8– Parâmetros dos ajustes realizados ao perfil j-t da Fig. 4. 14(b) para o salto de potencial -1,60 V obtido com microelétrodo de GC.

mecanismo	tempo / s	p1	p2	p3	p4	p5	p6
$j_{dl} + j_2D_{i-li}$	10	0,4218 ±0.00074	5,0032 ±0.020	0,1956 ±0.0014	1,2670 ±0.0064		
$j_{dl} + j_2D_{p-li}$	10	0,3972 ±0.00094	3,5178 ±0.016	0,1429 ±0.0019	1,0623 ±0.0099		
$j_{dl} + j_3D_{i-li}$	6	0,3462 ±0.0013	2,2926 ±0.024	0,0049 ±0.00021	4,0572 <b>+3,5</b>		
$j_{dl} + j_3D_{p-li}$	4	0,3524 ±0.0016	2,4045 ±0.026	0,0080 ±0.00032	7,1316 <b>+3,9</b>		
$j_{dl} + j_r + j_2D_{i-li}$	10	0,3702 ± 0,00114	6,6013 ± 0,0244	0,0660 ± 0,00118	0,9169 ± 0,00832	0,1833 ± 0,00125	1,9706 ± 0,00797
$j_{dl} + j_r + j_2D_{p-li}$	10	0,2292 ± 0.000685	10,7900 ± 0.0658	0,2181 ± 0.000741	1,5443 ± 0.00356	0,046076 ± 0.00111	1,9695 ± 0.0314
$j_{dl} + j_r + j_3D_{i-li}$	10	0,2146 ±0.00072	13,3960 ±0.070	0,2399 ±0.00042	1,5763 ±0.0027	0,0012 ±2,4e-05	2305 <b>+3,9e+03</b>
$j_{dl} + j_r + j_3D_{p-li}$	10	0,2145 ±0.00064	13,4050 ±0.069	0,2400 ±0.00042	1,5765 ±0.0027	0,0012 ±2,4e-05	89103 <b>+1,5e+05</b>
$j_{dl} + j_2D_{i-dc}$	10	0,2174 ±0.00064	12,9530 ±0.076	0,2367 ±0.00049	1,5290 ±0.0029		
$j_{dl} + j_r + j_2D_{i-dc}$	10	0,10868 <b>+125</b>	12,911 <b>+47</b>	0,10868 <b>+125</b>	12,977 <b>+50</b>	0,2366 ±0.00074	1,5288 ±0.0036
$j_{dl} + j_3D_{i-dc}$	10	0,3352 ±0.0010	2,1276 ±0.0099	<b>-0,2460</b> <b>+4,8</b>	<b>-0,0031</b> <b>+0,060</b>		
$j_{dl} + j_3D_{p-dc}$	10	0,3342 ±0.0010	2,1032 ±0.0090	<b>-0,3303</b> <b>+14</b>	<b>-0,0002</b> <b>+0,0087</b>		
$j_{dl} + j_r + j_3D_{i-dc}$	10	0,2152 ±0.00056	13,1990 ±0.070	0,2393 ±0.00044	1,5561 ±0.0029	<b>-0,4024</b> <b>+8,2</b>	<b>-0,0011</b> <b>+0,022</b>
$j_{dl} + j_r + j_3D_{p-dc}$	10	0,2166 ±0.00058	13,0300 ±0.069	0,2376 ±0.00043	1,5364 ±0.0026	<b>-0,4273</b> <b>+7,4</b>	<b>-0,0001</b> <b>+0,0022</b>
$j_{dl} + j_2D_{i-li} + j_3D_{i-li}$	4	0,4290 ±0.00084	5,4025 ±0.054	0,2152 ±0.0023	1,5079 ±0.0096	0,0059 ±9,5e-05	24,2180 <b>+13</b>
$j_{dl} + j_2D_{i-li} + j_3D_{p-li}$	4	0,4285 ±0.00075	5,3539 ±0.034	0,2119 ±0.0018	1,4829 ±0.0085	0,0056 ±8,9e-05	114,4700 <b>+45</b>
$j_{dl} + j_2D_{i-li} + j_3D_{i-dc}$	10	0,4237 ±0.0018	5,3703 ±0.13	0,2086 ±0.0032	0,4665 ±0.0056	0,0062 ±7,6e-05	2,9614 <b>+3,14</b>
$j_{dl} + j_2D_{i-li} + j_3D_{p-dc}$	10	0,4276 ±0.00061	5,4083 ±0.046	0,2023 ±0.0016	1,4455 ±0.0066	0,0064 ±7,0e-05	17,5600 <b>+3,6</b>
$j_{dl} + j_2D_{p-li} + j_3D_{i-li}$	4	0,4055 ±0.0013	3,8580 ±0.063	0,1755 ±0.0048	1,4239 ±0.018	0,0071 ±0.00016	15,1300 <b>+12,6</b>
$j_{dl} + j_2D_{p-li} + j_3D_{p-li}$	4	0,4071 ±0.0012	3,8960 ±0.038	0,1744 ±0.0037	1,4316 ±0.018	0,0079 ±0.00017	61,7350 <b>+29</b>

\* encontram-se a vermelho os erros cuja ordem de grandeza é igual ou superior ao valor do parâmetro obtido

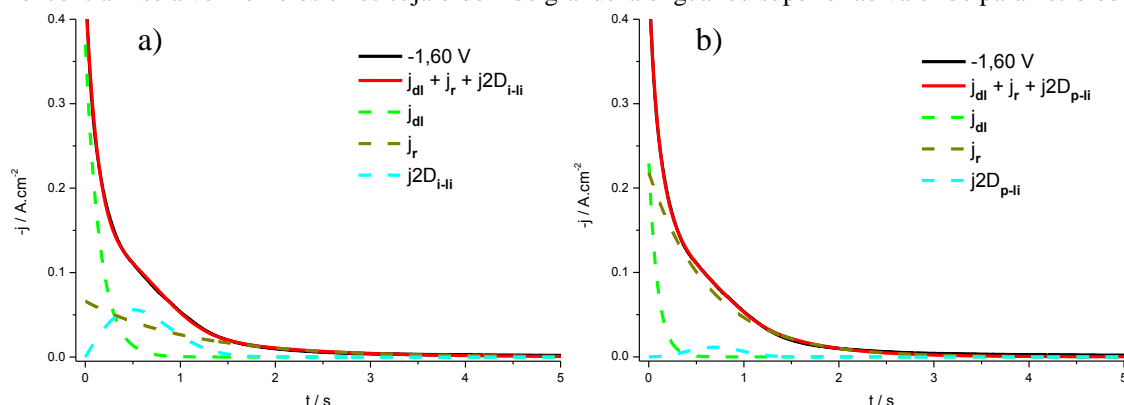


Fig. 4. 27 – Comparação do cronoamperograma obtido a -1,60 V (Fig. 4. 14(b)) com microelétrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação: a)  $j = j_{dl} + j_r + j_2D_{i-li}$ ; b)  $j = j_{dl} + j_r + j_2D_{p-li}$ .

Como não foi possível distinguir através dos ajustes feitos atrás entre o mecanismo instantâneo ou progressivo, utilizaram-se estas duas equações ( $j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$  e  $j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$ ) para ajustar alguns dos cronoamperogramas obtidos com microelctrodos, fazendo-se o estudo da evolução de cada contribuição considerada no ajuste com o potencial.

Na Tabela 4. 9 são apresentados os valores dos parâmetros dos ajustes realizados e na Fig. 4. 28 encontram-se as representações gráficas dos ajustes obtidos com as duas equações que englobam a contribuição da dupla camada, do processo de adsorção e da nucleação instantânea ( $j2D_{i-li}$ ) ou progressiva ( $j2D_{p-li}$ ) com crescimento 2D.

**Tabela 4. 9 – Parâmetros dos ajustes realizados para os perfis i-t da Fig. 4. 14(b) com as equações:  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$  e  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$  para os saltos de potencial indicados obtidos com microelctrodo de GC.**

E / V	mecanismo	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	p <sub>3</sub>	p <sub>4</sub>	p <sub>5</sub>	p <sub>6</sub>
<b>-1,00</b>	$i_{dl} + i_r + i2D_{i-li}$	0,0372 ±0,0003	0,447 ±0,002	0,0800 ±0,0003	2,66 ±0,01	0,0526 ±0,0002	0,531 ±0,001
	$i_{dl} + i_r + i2D_{p-li}$	0,0482 ±0,0007	0,504 ±0,003	0,0645 ±0,0006	1,42 ±0,01	0,0206 ±0,0001	0,328 ±0,001
<b>-1,10</b>	$i_{dl} + i_r + i2D_{i-li}$	0,0177 ±0,0003	0,471 ±0,005	0,1544 ±0,0003	2,627 ±0,008	0,0941 ±0,0003	0,737 ±0,002
	$i_{dl} + i_r + i2D_{p-li}$	0,0069 ±0,0003	0,316 ±0,009	0,1583 ±0,0003	1,366 ±0,005	0,0367 ±0,0002	0,514 ±0,002
<b>-1,20</b>	$i_{dl} + i_r + i2D_{i-li}$	0,0142 ±0,0002	0,400 ±0,004	0,2192 ±0,0002	3,257 ±0,009	0,1454 ±0,0004	1,149 ±0,002
	$i_{dl} + i_r + i2D_{p-li}$	0,0098 ±0,0003	0,332 ±0,006	0,2145 ±0,0002	1,893 ±0,006	0,0709 ±0,0005	0,984 ±0,004
<b>-1,30</b>	$i_{dl} + i_r + i2D_{i-li}$	0,0248 ±0,0004	0,617 ±0,005	0,2640 ±0,0004	4,05 ±0,01	0,1751 ±0,0005	1,493 ±0,003
	$i_{dl} + i_r + i2D_{p-li}$	0,083 ±0,002	1,08 ±0,01	0,198 ±0,002	3,24 ±0,02	0,1132 ±0,0007	1,628 ±0,008
<b>-1,50</b>	$i_{dl} + i_r + i2D_{i-li}$	0,3566 ± 0,0005	5,42 ± 0,01	0,0364 ± 0,0005	0,688 ± 0,006	0,2003 ± 0,0006	1,728 ± 0,004
	$i_{dl} + i_r + i2D_{p-li}$	0,1806 ± 0,0007	9,72 ± 0,08	0,2208 ± 0,0008	1,561 ± 0,004	0,060 ± 0,001	1,91 ± 0,02
<b>-1,60</b>	$i_{dl} + i_r + i2D_{i-li}$	0,3786 ± 0,0008	6,37 ± 0,02	0,0563 ± 0,0009	0,847 ± 0,007	0,1883 ± 0,0009	1,908 ± 0,006
	$i_{dl} + i_r + i2D_{p-li}$	0,2334 ± 0,0007	10,00 ± 0,06	0,2104 ± 0,0008	1,519 ± 0,004	0,054 ± 0,001	2,07 ± 0,03
<b>-1,65</b>	$i_{dl} + i_r + i2D_{i-li}$	0,4037 ± 0,0007	6,77 ± 0,02	0,0496 ± 0,0007	0,730 ± 0,006	0,221 ± 0,001	2,260 ± 0,009
	$i_{dl} + i_r + i2D_{p-li}$	0,267 ± 0,001	9,43 ± 0,07	0,192 ± 0,001	1,454 ± 0,006	0,100 ± 0,003	3,71 ± 0,05

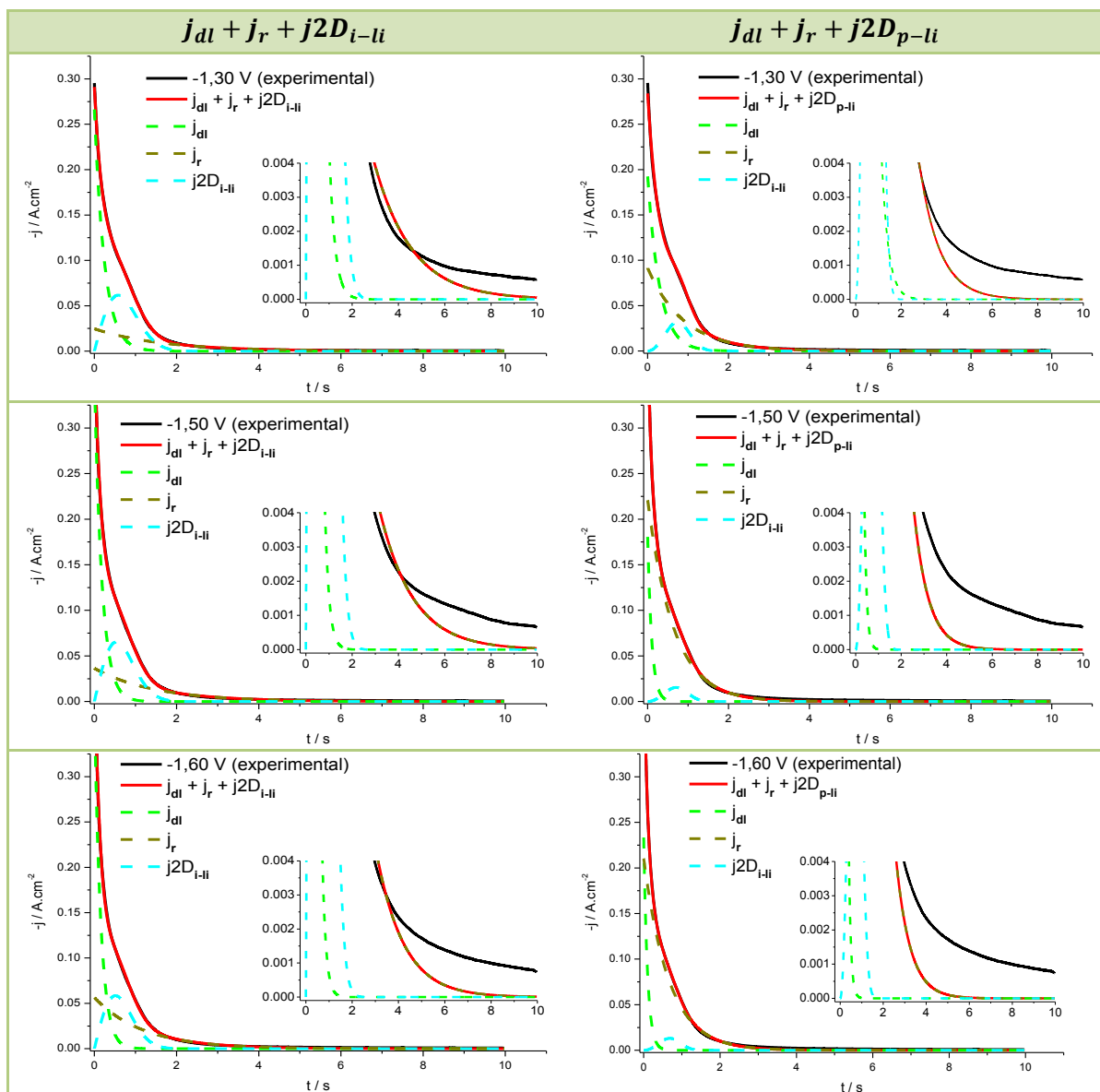
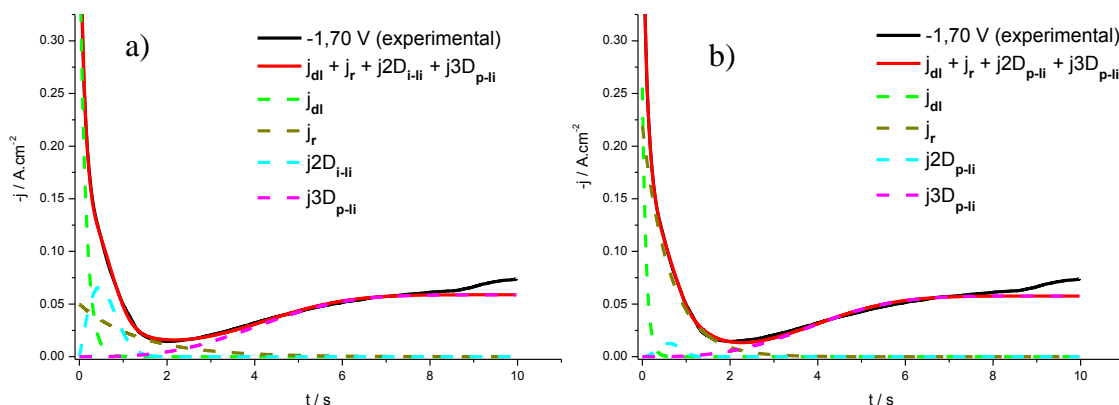


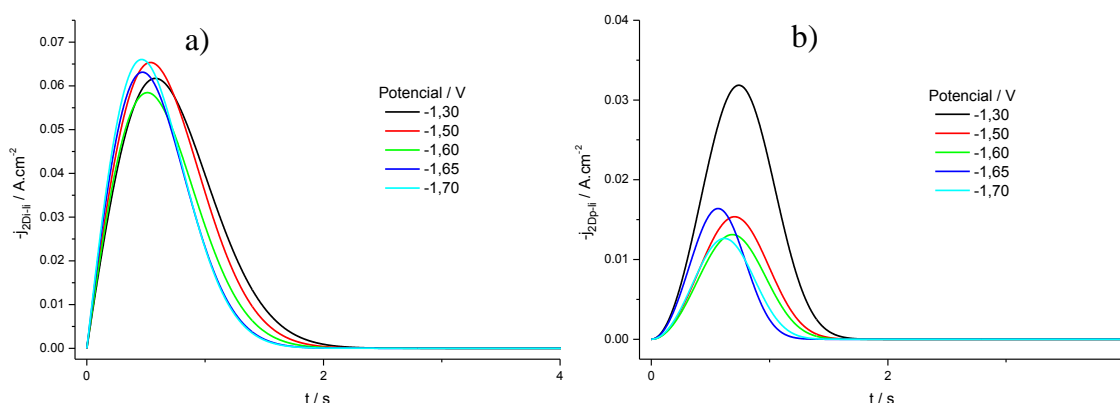
Fig. 4. 28 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos aos potenciais indicados (Fig. 4. 14(b)) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com as equações:  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$  e  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$ .

Usando microeléctrodos também foi possível ajustar o modelo de nucleação progressiva com crescimento 3D controlado pela incorporação de ad-átomos na periferia dos núcleos a potenciais mais catódicos, como se mostra na Fig. 4. 29, considerando a nucleação inicial 2D instantânea (Fig. 4. 29(a)) ou progressiva (Fig. 4. 29(b)).



**Fig. 4. 29 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos aos potenciais indicados (Fig. 4. 14(b)) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com as equações (a)  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{l-li} + j3D_{p-li}$  e (b)  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{p-li} + j3D_{p-li}$ .**

Da informação obtida pela análise dos parâmetros juntamente com as representações gráficas dos ajustes não foi possível distinguir qual o tipo de nucleação é a mais provável, por isso resolveu analisar-se a evolução da contribuição da nucleação instantânea e progressiva com o potencial, sendo apresentados os resultados desta análise na Fig. 4. 30.



**Fig. 4. 30 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da (Fig. 4. 14(b)) num microeléctrodo com limpeza electroquímica prévia): a)  $j2D_{l-li}$ ; b)  $j2D_{p-li}$ .**

Pela análise da Fig. 4. 30, é possível sugerir que o mecanismo mais provável é o que inclui a nucleação instantânea, pois praticamente não varia com o potencial aplicado, ao contrário do que ocorre com a contribuição da nucleação progressiva, cuja densidade de corrente é muito baixa, sendo o processo de redução traduzido no esquema da Fig. 4. 12. Esta conclusão vai de encontro ao observado em macroeléctrodos sendo de concluir que o mecanismo se mantém em macro e microeléctrodos, sendo as diferenças nos resultados electroquímicos devidas exclusivamente a problemas de resistência do líquido e a diferenças de área dos eléctrodos.



As imagens SEM da Fig. 4. 31 correspondem ao depósito obtido após os cronoamperogramas da Fig. 4. 14(a). Como se pode observar o depósito não é uniforme apresentando dois tipos de morfologia, uma em forma de flocos (Fig. 4. 31(b,c,d,e) e outra em forma de núcleos semi-esféricos (Fig. 4. 31(f)).

A Fig. 4. 31(f) permite salientar que ocorre um mecanismo predominante de nucleação instantânea com crescimento 2D (flocos) e um mecanismo de nucleação progressiva com crescimento 3D (núcleos), que ocorre em menor extensão. Esta observação confirma os ajustes apresentados na Fig. 4. 25(d,e,f), que correspondem a cronoamperogramas obtidos com macroelctrodos e potenciais muito catódicos.

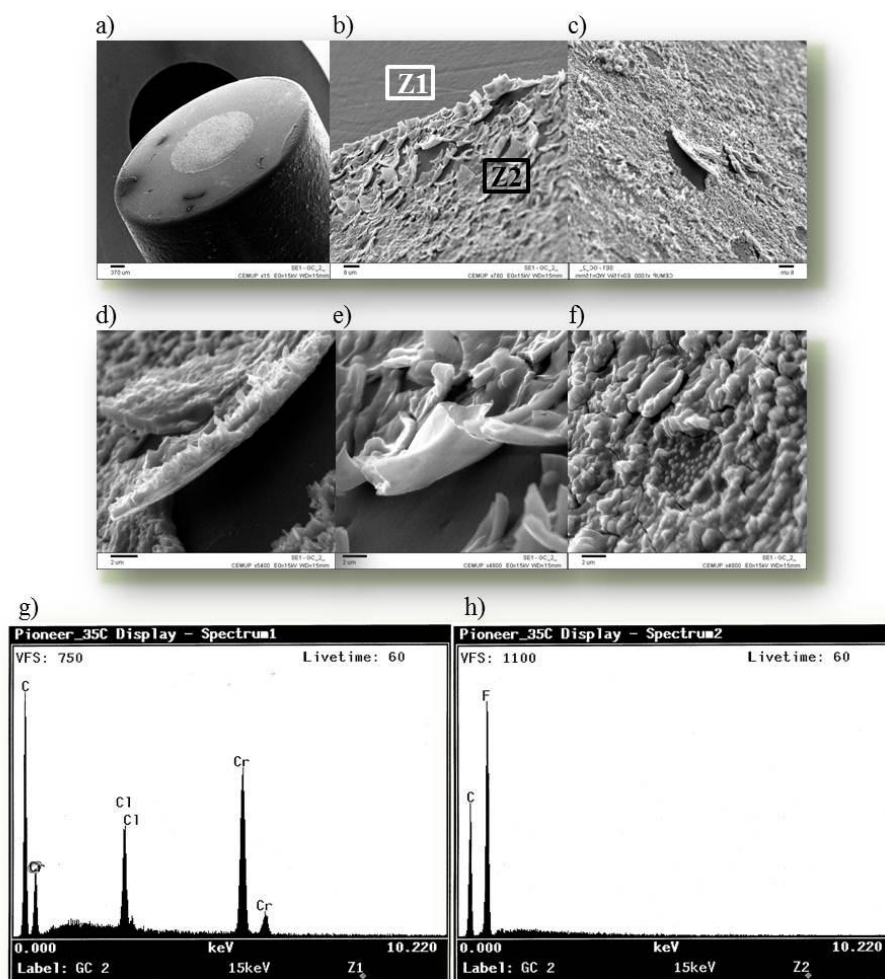


Fig. 4. 31 – Imagens obtidas por SEM para o macroelctrodo de GC após os cronoamperogramas da Fig. 4. 14(a), ampliações: a) 15 ×; b) 1000 ×; c) 1000 ×; d) 5500 ×; e) 5500 ×; f) 5500 ×, para a mistura 1 a 60 °C. Espectros de raio-X da superfície em questão das zonas assinaladas em b): g) zona 1; h) zona 2.

Os espectros de raio-X do depósito obtido revelam a presença de grandes quantidades relativas de crómio, cloro e oxigénio (Fig. 4. 31(h)). Embora o oxigénio possa

ser devido à própria composição do eléctrodo de carbono, o mesmo não será o caso do cloro. Esta observação poderá ser um indício de que o depósito não é composto por crómio metálico e sim possivelmente por um composto de crómio.

De modo a observar o depósito obtido apenas com uma experiência cronoamperométrica, realizou-se um único salto de potencial a  $-1,80$  V durante 20 segundos em macroeléctrodo, sendo o resultado desta experiência apresentado na Fig. 4. 32.

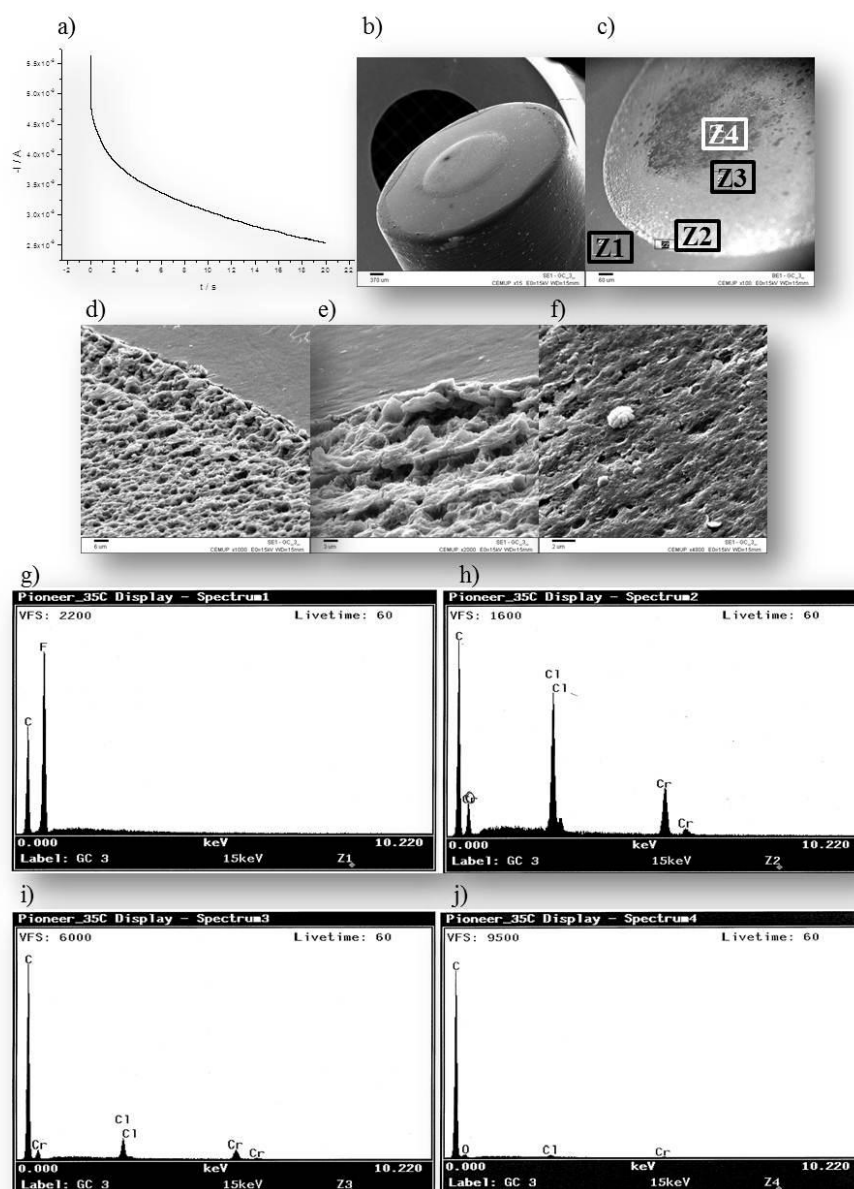


Fig. 4. 32 – a) Cronoamperograma obtido com macroeléctrodo de GC, salto de potencial  $-1,80$  V durante 20 segundos na mistura 1,  $60$  °C. b) a f) Imagens obtidas por SEM, ampliações: b) 15  $\times$ ; c) 100  $\times$ ; d) 1000  $\times$ ; e) 2000  $\times$ ; f) 5000  $\times$ . Espectros de raio-X da superfície em questão das zonas assinaladas em c): g) zona 1; h) zona 2; i) zona 3; j) zona 4.

Os espectros de raio-X revelam a presença de grandes quantidades de crómio, cloro e oxigénio, sendo a morfologia do depósito na periferia do eléctrodo em forma de flocos (Fig. 4. 32(d,e) enquanto no centro do mesmo se observam aglomerados de núcleos semi-esféricos (Fig. 4. 32(f)). Isto é um indicador que existem na realidade dois processos que competem entre si.

As morfologias encontradas assim como os elementos identificados no raio-X são idênticas às observadas na Fig. 4. 5, cujo depósito é obtido no início da formação da camada de “passivação” no voltamograma cíclico. Deste modo o depósito será composto por um composto de crómio (flocos) e possivelmente crómio metálico (núcleos).

Abbott et al.<sup>[2]</sup> observaram a formação de um depósito livre de fissuras num eléctrodo de níquel, o que não foi observado nas superfícies de carbono vítreo.

Este estudo suporta a hipótese proposta no ponto 4.1.1 no qual se sugere a ocorrência de um processo de adsorção de espécies de Cr(III) e/ou Cr(II), assim como de um processo de precipitação/deposição do composto estável e insolúvel de Cr(II) constituído por crómio, cloreto e oxigénio e cujo mecanismo de nucleação se revelou ser instantâneo com um crescimento 2D controlado pela incorporação de adátomos na periferia dos núcleos em crescimento. A potenciais mais elevados observa-se um processo de nucleação progressivo com crescimento 3D, que será provavelmente o que dá origem aos núcleos semi-esféricos e consequentemente à deposição de crómio metálico.

## 4.2. Deposição de crómio a partir da mistura de cloreto de colina e cloreto de crómio hexahidratado 2,5:1( $\text{ChCl}:\text{Cr}$ ) + 20 % $\text{H}_2\text{O}$ (mistura 2)

### 4.2.1. Voltametria cíclica

A mistura 2 é composta por cloreto de colina e cloreto de crómio (III) hexahidratado numa razão molar de 2,5:1  $\text{ChCl}/\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com a adição de 20 % de  $\text{H}_2\text{O}$ , e é muito menos viscosa que a mistura 1, sendo possível realizar as experiências a uma temperatura inferior (40 °C). Esta temperatura mais reduzida permite evitar que a composição do líquido se altere com o tempo. A esta temperatura ainda é possível observar uma pequena distorção dos voltamogramas cíclicos aquando da utilização de macroelctrodos de GC, como se mostra na Fig. 4. 33, mas de uma forma muito menos crítica do que acontecia com a mistura 1. À semelhança com o estudo realizado para a mistura 1 realizaram-se estudos com macroelctrodos, por um lado para facilitar a obtenção de imagens SEM dos depósitos obtidos e por outro como comparação com o que ocorre em microelctrodos.

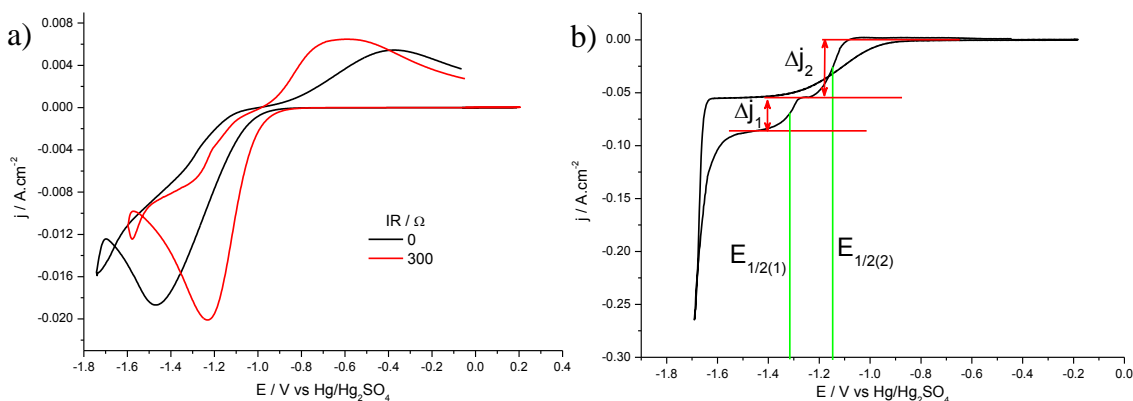


Fig. 4. 33 – Voltamogramas cíclicos para a mistura 2 ( $\lambda = 7,9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) num a) macroelctrodo, na ausência e presença de compensação óhmica e b) microelctrodo de GC (velocidade de varrimento de  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

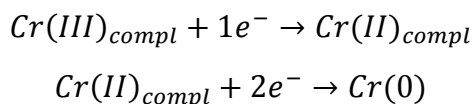
São contrastantes os voltamogramas da Fig. 4. 33 quando comparados com os da Fig. 4. 1. Na Fig. 4. 33 não se observa o patamar de “passivação” e o pico de redução ocorre a potenciais mais negativos, assim como é mais catódico o potencial ao qual se observa o aumento da intensidade de corrente anterior ao pico de redução.

Nos CVs obtidos com macroelctrodo observa-se que varrendo o potencial no sentido negativo a intensidade de corrente é praticamente nula até ser atingido o potencial - 0,88 V (aproximadamente). Ultrapassando este valor a intensidade sobe, formando-se um pico de redução com máximo ao potencial -1,23 V. Com a continuação do varrimento do potencial a intensidade de corrente baixa significativamente, voltando a subir de um modo acentuado e rápido, o que sugere que ocorre libertação de hidrogénio. No varrimento

inverso observa-se, para além de um “loop” característico do fenómeno de deposição, a formação de dois “ombros”, no perfil de redução, sugerindo a existência de dois processos de redução distintos. Na continuação do varrimento anódico observa-se o aparecimento de um pico de oxidação bastante largo e de densidade de corrente apreciável. No final do ciclo a intensidade de corrente permanece num valor ainda positivo, indicando que a oxidação do depósito não é completa.

O perfil voltamétrico obtido em experiências similares realizadas com microeléctrodos está representado na Fig. 4. 33(b), onde não se observa um pico de redução mas sim a formação de um patamar quando o potencial é varrido no sentido negativo, cujo potencial de meia-onda é aproximadamente -1,12 V. Por volta do potencial -1,60 V observa-se um aumento acentuado da intensidade de corrente, provavelmente devido à libertação de hidrogénio. Invertendo o varrimento do potencial no sentido negativo e à medida que a intensidade de corrente de redução diminui é possível observar a ocorrência de duas ondas. Em microeléctrodos não é possível observar qualquer pico de oxidação na escala de intensidades utilizada.

A existência de “ombros” na corrente de redução registada utilizando macroeléctrodos e as duas ondas observadas com microeléctrodos durante o ciclo inverso sugere que o processo de redução de Cr(III) a Cr(0) ocorre em dois passos:



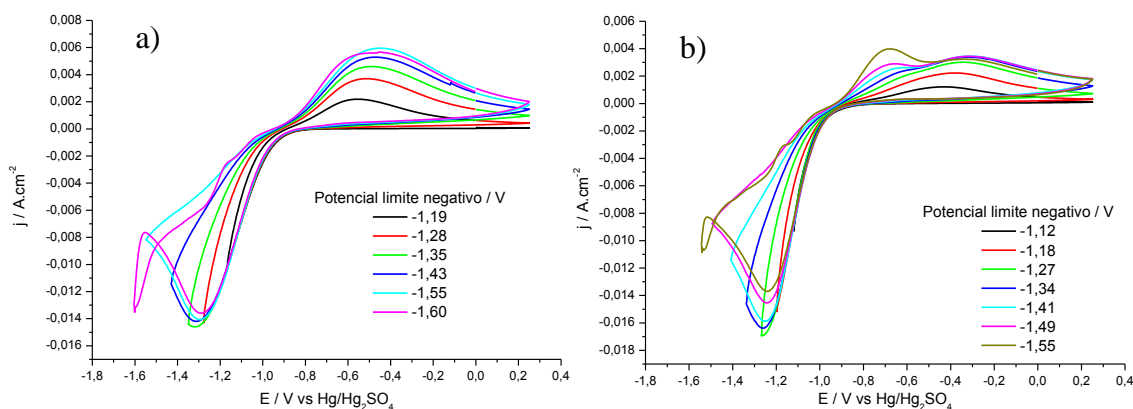
ou que a redução de Cr(II) ocorre em diferentes locais da superfície.

A sugestão vai no sentido de que a onda mais catódica seja referente à redução de iões de Cr(II) a Cr(0) e a segunda à redução de Cr(III) em Cr(II). No entanto, a razão das diferenças das intensidades de corrente  $\Delta j_1/\Delta j_2$  é próximo de 0,60, sendo de esperar que a razão  $\Delta j_1/\Delta j_2$  fosse próxima de 2, já que seria na onda a potenciais mais negativos que estariam envolvidos 2 electrões. Note-se que segundo a equação de Cotrell a diferença de intensidade de corrente está relacionada com o número de electrões envolvidos na reacção, mas também com a concentração da espécie envolvida. Neste caso como se trata de processos de eléctrodo envolvendo transferência de electrões múltiplas, a baixa concentração de iões de Cr(II) poderá ser a causa da menor diferença de densidade de corrente observada relativamente à reacção Cr(III)→Cr(II). De facto quando o potencial é varrido no sentido catódico e a intensidade de corrente começa a aumentar são produzidos iões de Cr(II). Quando o potencial é suficientemente negativo ocorre a redução destes iões

a Cr(0), não deixando no entanto de se produzir iões de Cr(II). São estes iões que no retorno do potencial são reduzidos a Cr(0). No entanto a sua concentração será naturalmente inferior à concentração de iões Cr(III), que fazem parte da constituição do líquido.

Quando o potencial é varrido no sentido negativo o potencial de meia-onda é igual a -1,12 V. Os potenciais de meia-onda para os processos observados, quando o potencial é invertido, são iguais a -1,32 V e -1,15 V, para a onda mais catódica ( $E_{1/2(1)}$ ) e para a menos catódica ( $E_{1/2(2)}$ ), respectivamente. O potencial de meia-onda obtido no sentido directo é muito próximo do valor  $E_{1/2(2)}$ , o que sugere que de facto esta onda se refere à redução de Cr(III) a Cr(II). A diferença de potenciais de  $E_{1/2(2)} - E_{1/2(1)}$  é igual a 0,170 V, sendo este valor menor quando comparado com a diferença dos potenciais padrão tabelados (0,480 V), assim como a redução a Cr(0) ocorre a potenciais menos negativos relativamente aos tabelados (-1,54 V vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A modificação da superfície com deposição de crómio poderá, facilitar a redução a Cr(0) estando esta redução limitada pela quantidade de iões de Cr(II) presentes.

De modo a melhor analisar o processo de redução do Cr(III) fizeram-se ensaios aumentando sucessivamente o limite negativo do potencial a uma velocidade de varrimento fixa. Na Fig. 4. 34 apresentam-se dois grupos de resultados obtidos em macroeléctrodo a uma velocidade de varrimento de 20 mV.s<sup>-1</sup>.



**Fig. 4. 34 – Estados iniciais (ciclos sucessivos) dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 ( $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), velocidade de varrimento 20 mV.s<sup>-1</sup> num macroeléctrodo de GC a)  $\lambda = 8,7\text{ mS.cm}^{-1}$ ; b)  $\lambda = 9,4\text{ mS.cm}^{-1}$ .**

À medida que o limite negativo do potencial vai sendo cada vez mais catódico observa-se o desdobramento do pico de oxidação em dois picos distintos, para além de se verificar que o pico de oxidação inicial se desloca para valores mais positivos à medida que o segundo surge a potenciais mais catódicos. Este desdobramento é mais acentuado na segunda experiência (Fig. 4. 34(b)). Comparando os potenciais de pico de oxidação obtidos

nos dois ensaios, verifica-se que no primeiro (Fig. 4. 34(a)) surgem a -0,63 V e -0,48 V, valores ligeiramente diferentes dos encontrados na segunda experiência (Fig. 4. 34(b)), a -0,74 V e a -0,38 V.

A condutividade da mistura 2 é mais elevada no segundo ensaio, embora esta diferença de condutividade por si só não deva ser suficiente para as diferenças observadas. Provavelmente as diferenças poderão ser devidas a alterações de superfície e não à diferença de condutividade observada, já que no segundo ensaio os potenciais limite dos dois primeiros varrimentos são menos negativos (-1,12 V e -1,18 V) quando comparados com o primeiro varrimento da primeira experiência (-1,19 V), o que implica que a modificação da superfície no segundo caso seja um pouco mais gradual.

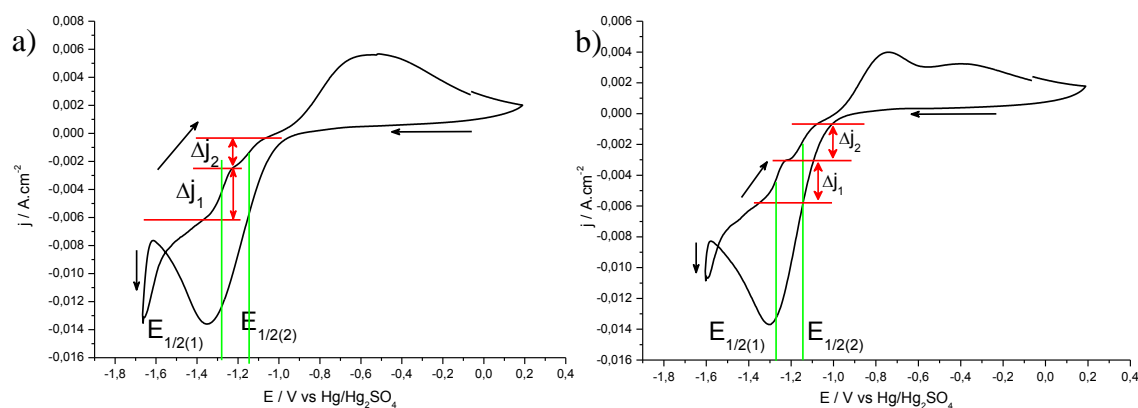


Fig. 4. 35 – Últimos varrimentos obtidos nos ensaios da Fig. 4. 34.

Pela análise da Fig. 4. 34 observa-se que as ondas relativas às reacções de redução que ocorrem invertendo o potencial se tornam mais evidentes quando o limite de potencial negativo ultrapassa o potencial ao qual ocorre a libertação de hidrogénio, conseguindo-se distingui-las. Comparando as razões das diferenças de densidade de corrente,  $\Delta j_1$  e  $\Delta j_2$  dos voltamogramas da Fig. 4. 35, verifica-se que em (a) a razão  $\Delta j_1/\Delta j_2$  é de cerca de 1,65, enquanto que em (b) este valor é de 1,21. Esta observação vem reforçar a hipótese de que a onda mais catódica diz respeito à redução de iões de Cr(II), sendo a segunda correspondente à reduções de iões Cr(III), sendo a diferença da razão  $\Delta j_1/\Delta j_2$  devida a diferenças de concentração de iões Cr(II) e possivelmente ao grau de modificação da superfície, já que quando o potencial é mais negativo (Fig. 4. 35(a)) este valor aproxima-se de 2.

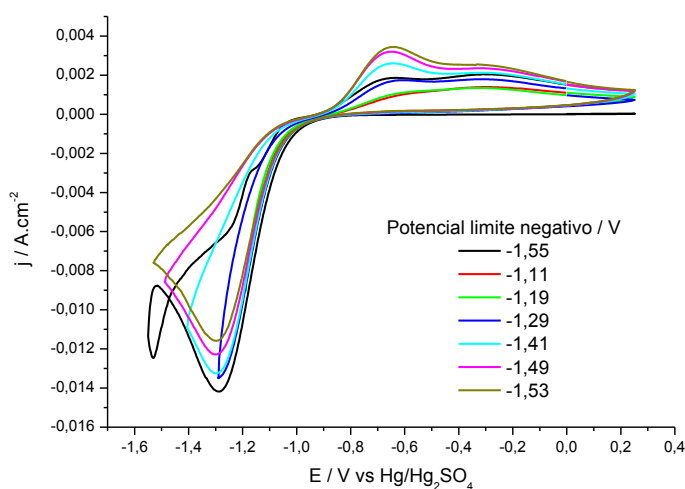
A análise dos potenciais de meia-onda dos voltamogramas da Fig. 4. 35 revelou que estes valores são muito próximos dos encontrados em microelectrodos ( $E_{1/2(1)} = -1,32$  e  $E_{1/2(2)} = -1,15$  V), sendo em  $E_{1/2(1)}$  de (a) e (b) igual a -1,28 V e  $E_{1/2(2)}$  igual a -1,15 V para

(a) e -1,16 V para (b). Este estudo mostra a reprodutibilidade dos resultados obtidos, apesar do sistema ser bastante complexo.

De modo a tentar perceber a razão das diferenças nos picos de oxidação em macroelctrodos realizaram-se várias experiências, sendo elas:

- ciclos sucessivos fazendo com que o primeiro varrimento fosse ao potencial limite negativo mais elevado (Fig. 4. 36);
- ciclos isolados (com limpeza electroquímica entre cada ciclo) aumentando o limite negativo de potencial (Fig. 4. 37);
- ciclos sucessivos fixando o limite negativo de potencial em -1,45 V (vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Fig. 4. 38).

Na Fig. 4. 36 apresenta-se um conjunto de ciclos realizados à velocidade de 20 mV.s<sup>-1</sup>. No primeiro ciclo o potencial limite é o mais negativo, no segundo o limite de potencial é o menos negativo e nos seguintes o limite de potencial vai sendo progressivamente mais catódico.



**Fig. 4. 36 – Estados iniciais (ciclos sucessivos) dos voltamogramas cíclicos após primeiro ciclo ao limite de potencial mais negativo, para a mistura 2 ( $\lambda = 9,1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ;  $IR 300 \Omega$ ), velocidade de varrimento  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  num macroelctrodo de GC.**

Na Fig. 4. 36 observa-se que apesar de no primeiro ciclo já se observar dois picos de oxidação, o pico a potenciais mais catódicos apresenta intensidade de corrente mais baixa do que o observado na Fig. 4. 34(b) quando o potencial atinge o limite mais negativo. Quando se diminui o potencial limite no segundo varrimento, verifica-se que ambos os picos diminuem de intensidade de corrente, mas o pico a potenciais menos positivos diminui mais, aumentando mais intensamente que o pico a potenciais mais positivos. Contrariamente ao observado nos resultados da Fig. 4. 34, os pico de oxidação não sofrem deslocamento relativamente ao seu valor de  $E_p$  com os sucessivos ciclos, sendo



os potenciais de pico (-0,64 V e -0,31 V) muito próximos dos obtidos no segundo ensaio da Fig. 4. 34(b).

Os resultados da Fig. 4. 37 provam que as diferenças entre os vários CVs poderão ser originárias do estado da superfície do eléctrodo. A separação dos picos de oxidação tanto ocorre devido ao aumento do limite negativo, como se mostra na Fig. 4. 37, como devido à acumulação de depósito proveniente de ciclos sucessivos sem limpeza da superfície do eléctrodo, como ocorre na Fig. 4. 38.

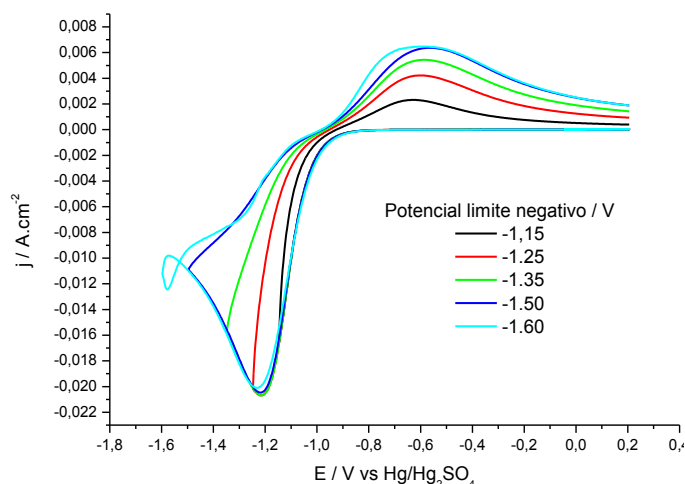


Fig. 4. 37 – Estados iniciais (ciclos isolados) dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 ( $\lambda = 8,0 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $IR\ 300\ \Omega$ ), velocidade de varrimento  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  num macroeléctrodo de GC.

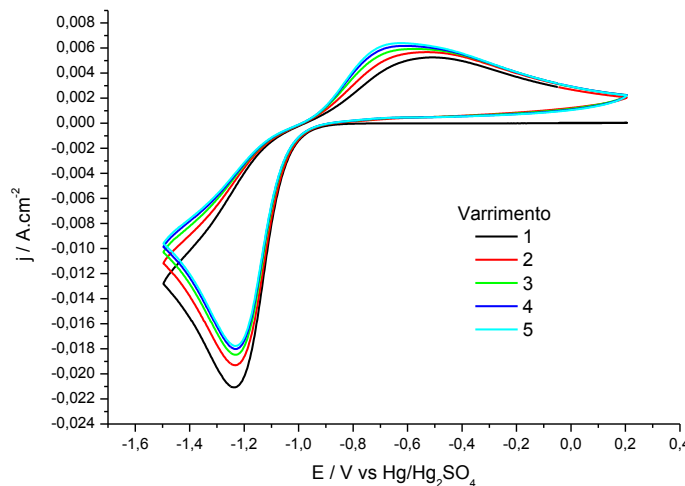
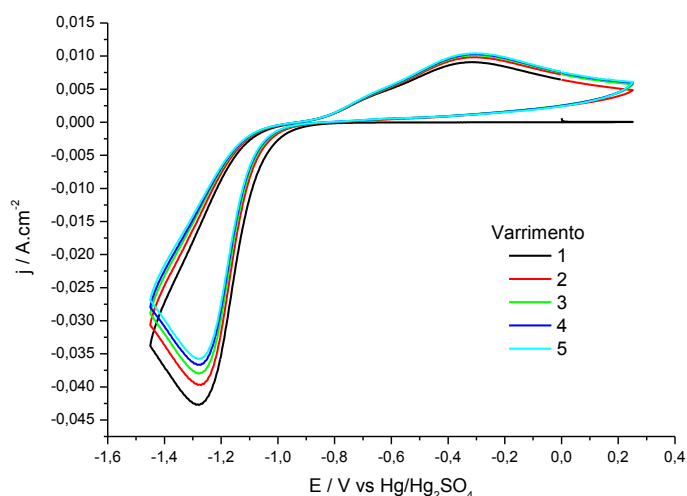


Fig. 4. 38 – Vários ciclos dos estados iniciais dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 ( $\lambda = 8,0 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $IR\ 300\ \Omega$ ) num macroeléctrodo a uma velocidade de varrimento de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

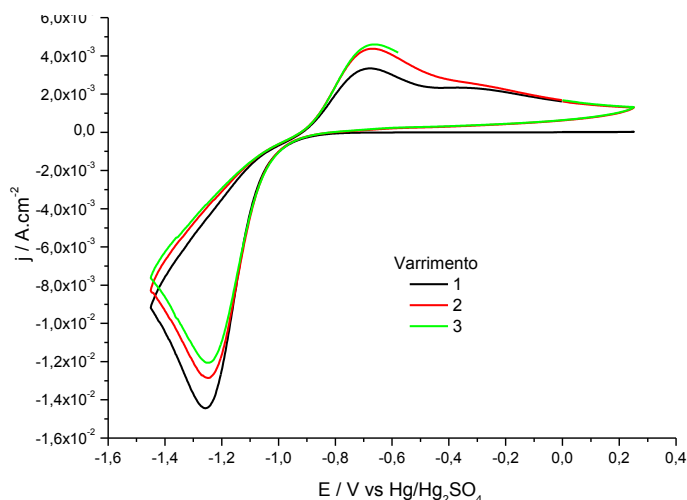
Utilizando uma velocidade de varrimento mais elevada ( $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ) e fixando o limite de potencial negativo em valores para além do potencial de pico (voltamogramas obtidos na Fig. 4. 39) é possível observar que apesar do pico de oxidação mais negativo (-0,69 V) ser de baixa intensidade, ele encontra-se presente e permanece com corrente e potencial de pico praticamente constantes ao longo de todos os ciclos. O pico de oxidação menos catódico (-0,35 V) também permanece com o mesmo potencial de pico, e a sua

intensidade de corrente aumenta ligeira mas não significativamente, à medida que o número de ciclos aumenta.



**Fig. 4. 39 – Vários ciclos dos estados iniciais dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 ( $\lambda = 10,8 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $IR\ 300\ \Omega$ ) num macroeléctrodo a uma velocidade de varrimento de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .**

Contrariamente ao que ocorre na mistura 1, a velocidades mais elevadas não há alteração da forma do voltamograma cíclico, mais precisamente os picos de oxidação que surgem no primeiro varrimento não se alteram aumentando o número de varrimentos. Este resultado também é contrário ao que se obteve com esta mesma experiência mas utilizando uma velocidade de varrimento de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Aparentemente quando a velocidade de varrimento é menor dá tempo para que a superfície seja alterada de tal forma que se observa a reacção correspondente ao pico menos positivo e que se dá em maior extensão à medida o limite negativo se torna mais catódico. Este resultado foi comprovado pelos resultados apresentados na Fig. 4. 40, realizada a uma velocidade de varrimento de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , onde se observa que o pico de oxidação mais catódico apresenta maior intensidade de corrente.

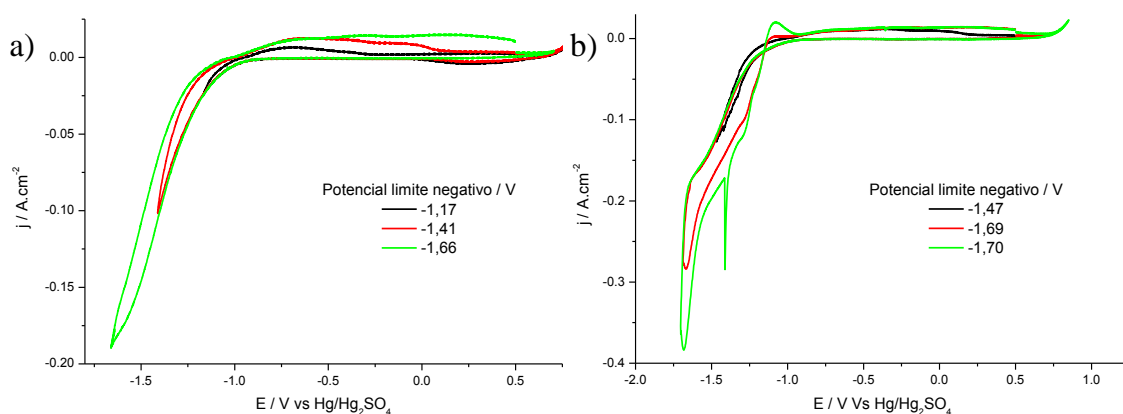


**Fig. 4. 40** – Vários ciclos dos estados iniciais dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 ( $\lambda = 10,8 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $IR\ 300\ \Omega$ ) num macroeléctrodo a uma velocidade de varrimento de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Os resultados sugerem que o estado da superfície após o primeiro varrimento não se altera significativamente, diminuindo ligeiramente a intensidade de corrente de redução ao longo dos vários ciclos talvez por uma questão de diminuição de sítios disponíveis na superfície do eléctrodo para tal reacção.

No entanto os resultados são semelhantes, observando-se a formação de dois picos de oxidação à medida que se aumenta o limite negativo de potencial ou à medida que se aumenta o número de varrimentos.

Os resultados do aumento sucessivo do limite negativo de potencial em micro eléctrodos são apresentados na Fig. 4. 41.

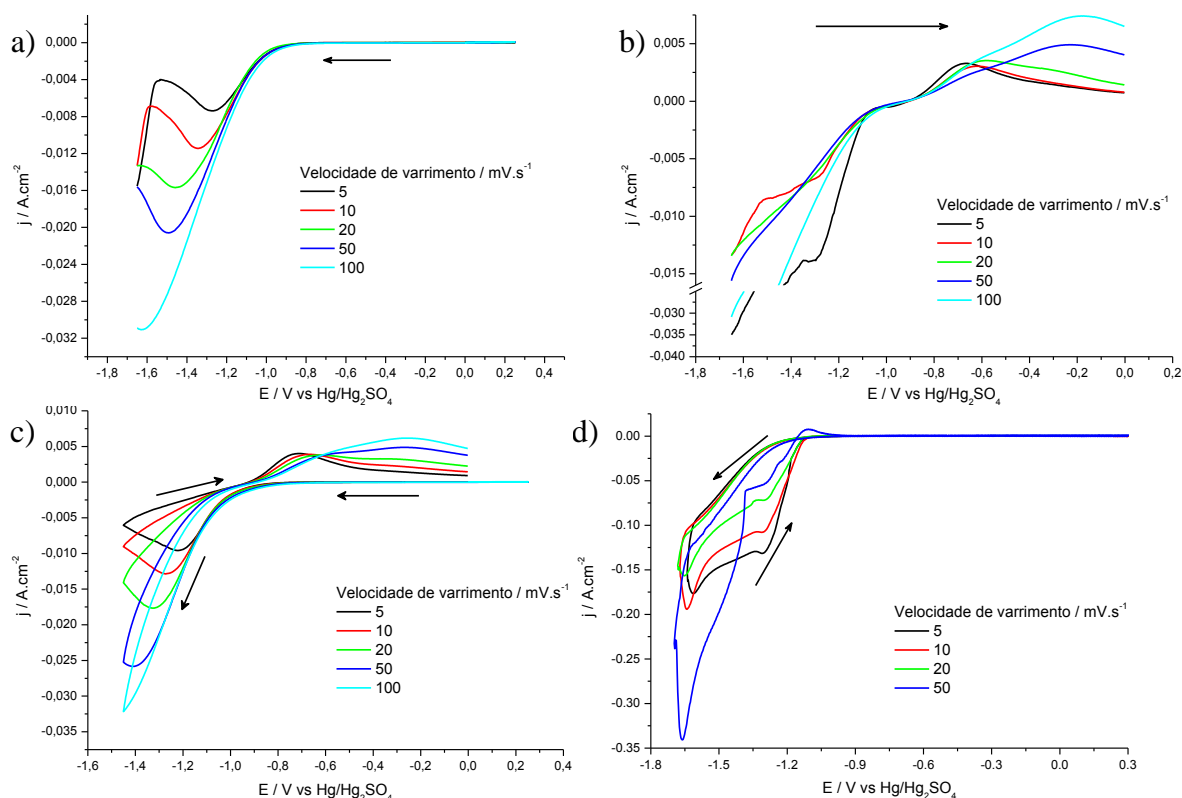


**Fig. 4. 41** – Estados iniciais (ciclos sucessivos) dos voltamogramas cíclicos para a mistura 2 ( $\lambda = 11,6 \text{ mS.cm}^{-1}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ), velocidade de varrimento  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  num microeléctrodo de GC; a) limites:  $-1,17 \text{ V}$ ;  $-1,41 \text{ V}$  e  $-1,66 \text{ V}$ ; b) limites:  $-1,47 \text{ V}$ ;  $-1,69 \text{ V}$  e  $-1,70 \text{ V}$ .

Os resultados obtidos com microeléctrodo de GC revelam que existem vários processos envolvendo a re-oxidação do crómio, embora com uma extensão muito pequena, observando-se três picos de oxidação quando o limite do potencial negativo é inferior ao potencial ao qual se começa a libertar hidrogénio, e 4 picos de oxidação quando o limite de

potencial excede este valor, comprovando que os processos envolvidos na redução do Cr(III) a Cr(0) e na oxidação de Cr(0) a Cr(III) são bastante complexos. A pequeníssima diferença entre os varrimentos 4 e 5 (Fig. 4. 41(b)) no limite negativo do potencial de -1,69 V para o varrimento 4 e -1,70 V para o quinto provoca um aumento considerável no pico de oxidação a -1,08 V.

Efectuou-se também o estudo do efeito da velocidade de varrimento nos perfis i-E, em micro e macroeléctrodos, como se mostra na Fig. 4. 42. Para macroeléctrodos consideraram-se dois potenciais limite diferentes, -1,45 V e -1,65 V, para se determinar o efeito deste limite nos picos de oxidação observados quando o potencial é invertido. Cada voltamograma foi obtido após limpeza electroquímica da superfície. Para uma melhor análise os resultados os voltamogramas cíclicos com limite de potencial negativo de -1,65 V são apresentados separando-se o varrimento negativo de potencial do positivo (Fig. 4. 42(a,b)).



**Fig. 4. 42 – Voltamogramas cíclicos para a mistura 2 ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) num eléctrodo de GC (a,b) macroeléctrodo potencial limite negativo -1,65 V: (a) varrimento no sentido negativo, (b) varrimento no sentido positivo do potencial; c) macroeléctrodo – potencial limite negativo -1,45 V e d) microeléctrodo ( $\lambda = 11,0\text{ mS.cm}^{-1}$ ) a diferentes velocidades de varrimento ( $\lambda = 10,6\text{ mS.cm}^{-1}$ ,  $IR\ 300\ \Omega$ ).**

Observando os resultados obtidos em macroeléctrodos verifica-se que ocorre um deslocamento do potencial de pico de redução para valores mais negativos (o que é o resultado da resistência da solução) em simultâneo com um aumento de intensidade de

corrente à medida que a velocidade de varrimento aumenta. Relativamente aos picos de oxidação observa-se que à medida que a velocidade de varrimento aumenta o pico de oxidação a potenciais menos positivos deixa de ser tão visível enquanto surge um outro pico de oxidação a potenciais mais positivos (-0,25 V aproximadamente).

Acresce que à medida que se aumenta o potencial limite negativo (Fig. 4. 42(a, b, c)) observa-se um maior afastamento dos picos de redução e oxidação (com o aumento da velocidade de varrimento), também devido provavelmente à relativamente elevada resistência da solução, como se observa pelos valores apresentados na Tabela 4. 10. É de notar que os picos de oxidação apresentam intensidades mais baixas quando o potencial limite negativo se encontra para além do potencial ao qual se dá a libertação de hidrogénio, o que sugere que o depósito é ainda mais difícil de remover.

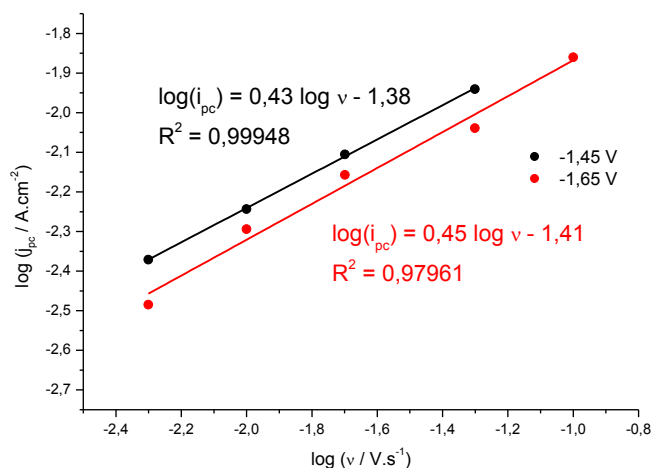
**Tabela 4. 10 – Valores de  $|E_{pc} - E_{pa}|$  referentes aos voltamogramas apresentados na Fig. 4. 42(a,b).**

Potencial limite Negativo / V	$v / \text{mV.s}^{-1}$	$ E_{pc} - E_{pa}  / \text{V}$
<b>-1,45</b>	5	0,51
	10	0,60
	20	0,70
<b>-1,65</b>	5	0,61
	10	0,73
	20	0,88

Verifica-se que os processos que ocorrem e/ou se observam dependem, para além do estado da superfície, de um factor cinético, uma vez que a velocidades mais baixas é predominante o pico de oxidação em torno do potencial -0,70 V, enquanto que a velocidades mais elevadas o pico de oxidação predominante é o que se encontra a potenciais mais positivos (entre -0,30 e -0,20 V). No entanto convém não esquecer que os voltamogramas em macroelétrodo apresentam ainda uma ligeira distorção devida à resistência da mistura 2.

Em microelétrodo o aumento da intensidade de corrente quando o potencial é varrido no sentido catódico ocorre praticamente ao mesmo potencial independentemente da velocidade de varrimento e sem alteração na intensidade de corrente.

Estudou-se a dependência das densidades de corrente de pico e dos potenciais de pico na velocidade de varrimento para os voltamogramas apresentados. As representações do logaritmo das densidades de corrente de pico catódico ( $\log(-j_{pc})$ ) em função de  $\log(v)$  obtidas na Fig. 4. 42(a,c) são apresentadas na Fig. 4. 43.



**Fig. 4. 43 – Dependência entre o logaritmo da densidade de corrente de pico catódica ( $\log(-j_{pc})$ ) e o logaritmo da velocidade de varrimento ( $\log(v)$ ) para a mistura 2 a 40 °C num macroeléctrodo de GC, consoante o potencial limite negativo.**

As representações da Fig. 4. 43 apresentam valores de declive muito idênticos, 0,43 e 0,45 dependendo se o potencial limite negativo é -1,45 V ou -1,65 V, respectivamente. Estes valores sugerem que os processos de redução que ocorrem durante o único pico de redução perceptível poderão ser controlados por difusão dos iões de Cr(III) no seio da solução para a superfície do eléctrodo. No entanto se a reacção de redução fosse controlada por difusão seria de esperar que pelo menos a diferença  $|E_{pc} - E_{pc/2}|$  fosse constante, o que pelos valores apresentados na Tabela 4. 11 não se observa.

**Tabela 4. 11 – Valores de  $|E_{pc} - E_{pc/2}|$  referentes aos voltamogramas apresentados na Fig. 4. 42(a,b).**

Potencial limite negativo/ V	Velocidade de varrimento / $mV.s^{-1}$	$ E_{pc} - E_{pc/2} $ / mV
<b>-1,45</b>	5	132
	10	152
	20	171
	50	211
<b>-1,65</b>	5	170
	10	200
	20	247
	50	356
	100	332

Tendo em conta o estudo voltamétrico realizado propõe-se que o complexo que está predominantemente presente na mistura 2, na qual é adicionada 20 % de água, seja diferente do que existe na mistura 1. Provavelmente a presença de água faz com que os equilíbrios químicos representados pelas equações 1.16 e 1.19 se desloquem no sentido da formação dos produtos, formando-se em maior quantidade os complexos  $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$  e/ou  $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$ . Não é possível afirmar qual destes complexos estará presente com maior prevalência. A redução a Cr(II) poderá envolver ainda alguma adsorção destes iões

provenientes da redução de algum  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  presente no líquido e possivelmente adsorvido no GC. Nesta mistura a reacção de redução de Cr(II) a Cr(0) é acelerada relativamente à produção do composto estável de Cr(II), que nesta mistura não chega a “passivar” o eléctrodo. Este mecanismo encontra-se sistematizado na Fig. 4. 44.

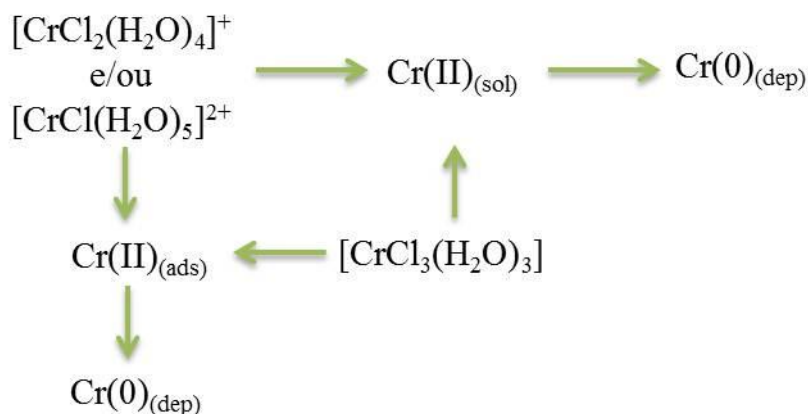


Fig. 4. 44 – Esquema do mecanismo das reacções.

#### 4.2.2. Cronoamperometria e SEM

Os fenómenos de nucleação afectam significativamente a morfologia do depósito metálico obtido. Os passos iniciais da formação de depósito de crómio que ocorrem durante a electrodeposição podem ser avaliados utilizando a cronoamperometria para obtenção de transientes j-t que são posteriormente analisados utilizando modelos de nucleação e crescimento.

Nas Fig. 4. 45 e Fig. 4. 46 são apresentados um conjunto de transientes j-t, a tempos curtos (5 s) e longos (20 s), respectivamente, provenientes da mesma experiência. Após cada impulso de potencial aplicado seguiu-se um impulso de sinal contrário com duração de 3 s a 0 V. Nestas experiências não foi utilizada qualquer compensação óhmica, mesmo no caso de macroeléctrodos.

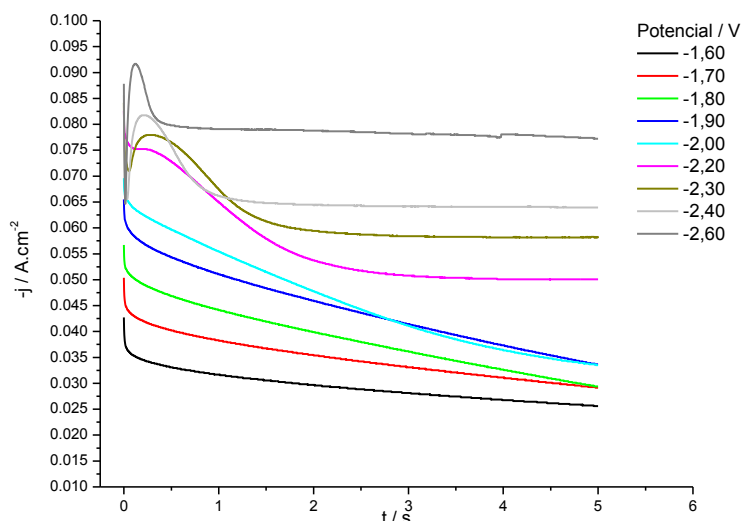


Fig. 4. 45 – Cronoamperogramas obtidos com macroeléctrodo de GC na mistura 2 duração de 5 segundos a 40 °C com 3 segundos de salto de limpeza prévio a 0V.

O que de imediato sobressai nas Fig. 4. 45 e Fig. 4. 46 é um decaimento da densidade de corrente, que segundo Milchev et al.<sup>[13]</sup> mascara o transiente de nucleação e crescimento, para além de apresentar a influência da dupla camada. Tal decaimento tem sido observado em quase todos os estudos de nucleação em diferentes sistemas electroquímicos e muitas vezes dificultam a interpretação da relação  $j$ - $t$  dos passos iniciais da transição de fase.

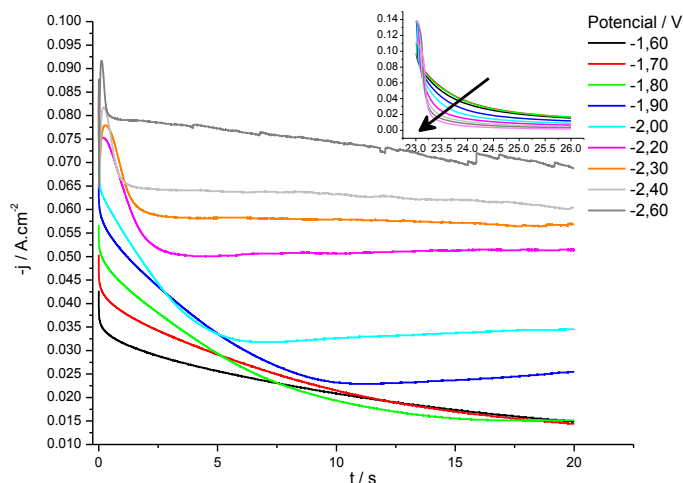


Fig. 4. 46 – Cronoamperogramas obtidos com macroeléctrodo de GC na mistura 2 duração de 20 segundos a 40 °C seguido de um impulso de sinal contrário com duração de 3 s a 0 V (inserido nas figuras).

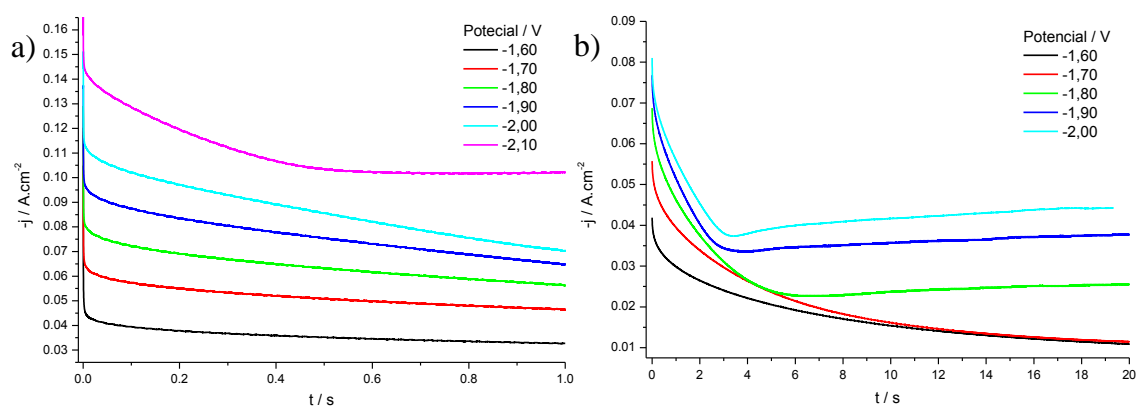
Desde logo se pode observar nas Fig. 4. 45 que, para macroeléctrodos, é necessário utilizar-se potenciais bastante mais catódicos do que os utilizados no estudo voltamétrico para se conseguir discernir algo mais que apenas o decaimento da densidade de corrente, como ocorre aquando da aplicação dos potenciais -1,60 V e -1,70 V, mesmo a tempos longos (Fig. 4. 46), apesar de ser possível verificar que mesmo para estes potenciais existe depósito que não é completamente removido como se comprova pelo perfil  $j$ - $t$  de limpeza



electroquímica inserido na Fig. 4. 46. Estes perfis deverão ser o resultado da influência da resistência do líquido que dificulta a análise em macroelctrodos, sendo estes resultados utilizados para reforçar a interpretação realizada com os dados obtidos em microelctrodos e com a finalidade de permitir obter imagens SEM do depósito final.

Da análise das figuras anteriores verifica-se que até ser atingido o potencial de -2,20 V (vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) não é observado qualquer pico de densidade de corrente (que é típico de um processo de nucleação), tornando-se visível um aumento da intensidade de corrente a tempos mais longos à medida que o potencial aplicado é mais negativo. Para potenciais mais catódicos observa-se ainda uma maior oscilação da corrente, que poderá ser devida à libertação de hidrogénio que possivelmente ocorre a estes potenciais.

Com a finalidade de se verificar a influência do estado da superfície (na presença e ausência de depósito prévio) realizaram-se duas experiências: uma a tempos mais curtos (1 segundo), aplicando-se saltos de potencial sucessivos (sem qualquer tratamento de limpeza intermédio da superfície) e outra a tempos mais longos (20 segundos) mas limpando o elctrodo mecanicamente entre cada medição, sendo os resultados apresentados na Fig. 4. 47.



**Fig. 4. 47 – Cronoamperogramas obtidos com macroelctrodo de GC na mistura 2 a 40 °C com a duração de: a) 1 segundos (saltos sucessivos); b) 20 segundos (elctrodo limpo mecanicamente).**

Os resultados da Fig. 4. 47 e da Fig. 4. 45 são idênticos, pelo que sugere que o mecanismo de deposição do crómio é independente do estado da superfície. A não limpeza da superfície do elctrodo permite atingir-se determinado comportamento dos cronoamperométricos a potenciais menos negativos e a tempos mais curtos.

Procedeu-se ainda ao estudo dos perfis  $j$ - $t$  utilizando-se microelctrodos de carbono vítreo, registando-se cronoamperogramas consecutivos, aumentando gradualmente o potencial aplicado. Nas Fig. 4. 48 e Fig. 4. 49 são apresentados dois conjuntos de resultados independentes tendo sido utilizados dois intervalos de potenciais diferentes, de -0,90 V a -1,60 V e de -1,70 V a -2,00 V, sendo utilizados tempos curtos para o estudo da

nucleação. Os resultados da Fig. 4. 50 correspondem à mesma experiência da Fig. 4. 48, mas a tempos longos (5 segundos).

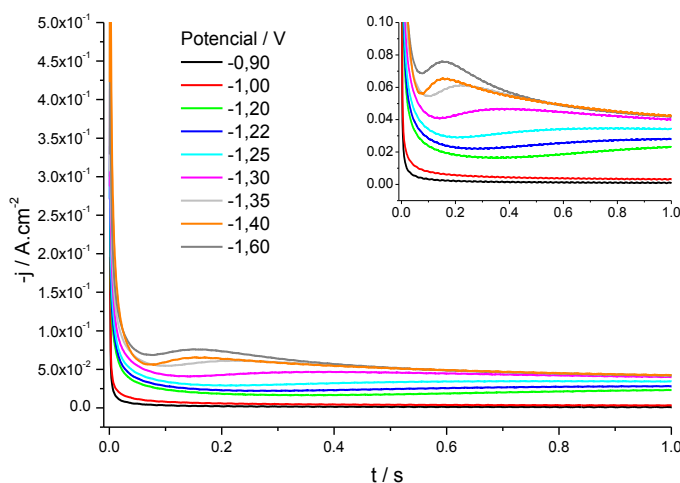


Fig. 4. 48 – Cronoamperogramas sucessivos obtidos com microeléctrodo de GC na mistura 2 a tempos curtos a 40 °C.

À medida que o potencial aplicado vai sendo cada vez mais negativo é possível observar nas Fig. 4. 48 e Fig. 4. 49 picos máximos de densidade de corrente a potenciais consideravelmente menos catódicos do que quando se utilizam macroeléctrodos, sendo este facto o resultado da menor influência da resistência da solução aquando da utilização de microeléctrodos.

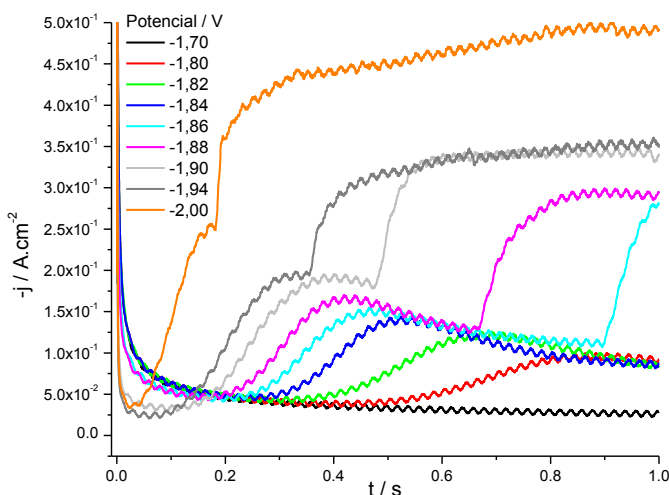


Fig. 4. 49 – Cronoamperogramas sucessivos obtidos com microeléctrodo de GC na mistura 2 a tempos curtos a 40 °C.

Pela observação da Fig. 4. 49 verifica-se que, a potenciais mais elevados, os perfis  $j$ - $t$  apresentam um pico máximo de intensidade de corrente e uma subida abrupta desta formando-se posteriormente um patamar, o que sugere uma alteração do processo.

Aparentemente os dois ensaios a tempos curtos parecem resultar em dados bastante diferentes, mas quando se observam os resultados a tempos mais longos (Fig. 4. 50) verifica-se que também poderá ocorrer o aumento da densidade de corrente após a formação do pico, como se pode visualizar na Fig. 4. 50 ao potencial  $-1,40$  V.

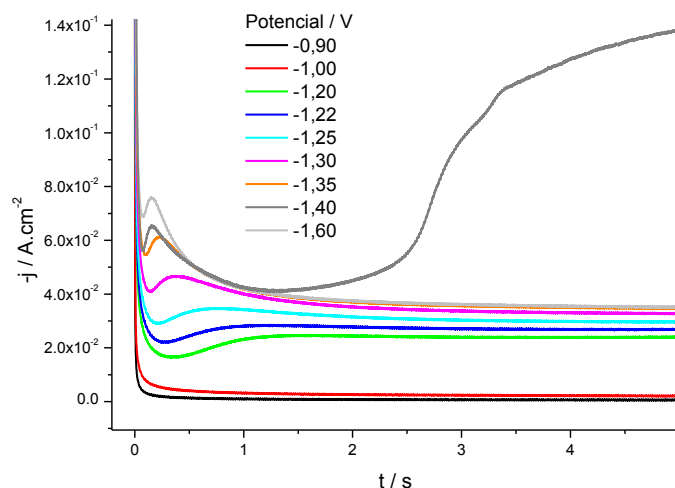


Fig. 4. 50 – Cronoamperogramas sucessivos obtidos com microeléctrodo de GC na mistura 2 a tempos longos a 40  C.

Nos resultados a tempos longos (Fig. 4. 50) a densidade de corrente atinge um valor constante e cada vez maior   medida que o potencial aplicado   mais negativo. Este comportamento permite concluir que o processo não   controlado por difusão, mesmo para os potenciais menos negativos. A representa o da densidade de corrente em fun o do potencial aplicado fixando o tempo do salto em 4 segundos   apresentada na Fig. 4. 51.

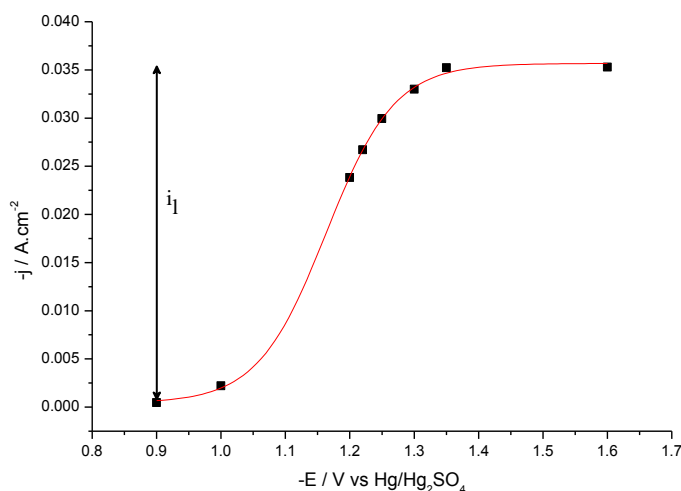


Fig. 4. 51 – Representa o da densidade de corrente medida em fun o do potencial aplicado fixando o tempo do salto em 4 segundos (resultados referentes   Fig. 4. 50).

A representa o da Fig. 4. 51 mostra que, para tempos longos, a intensidade de corrente estabiliza num valor cada vez mais elevado   medida que se aumenta o potencial aplicado até ser atingido o potencial de -1,35, potencial a partir do qual a intensidade permanece constante e independante do potencial aplicado. A forma desta curva sugere que a partir do potencial -1,35 V a corrente   limitada pela difusão, pois a densidade de corrente passa a ser independente do impulso de potencial aplicado<sup>[3]</sup>. Em adi o e como esta curva se assemelha a uma curva de polariza o de estado estacionário, e como

inicialmente o produto da redução (R) não se encontra presente no líquido, tentou-se verificar se a seguinte equação se aplica, considerando que neste caso R é solúvel:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_l - i}{i} \right)$$

em que  $i_l$  é a diferença entre a densidade de corrente máxima e mínima como se ilustra na Fig. 4. 51. Num sistema nestas condições a representação de  $E = f \left( \log \left( \frac{i_l - i}{i} \right) \right)$  é uma linha recta com um declive igual a  $2,3 \frac{RT}{nF}$  (62,0/n mV a 40 °C), como se pode confirmar pela representação da Fig. 4. 52, cuja ordenada na origem corresponde ao valor de  $E_{1/2}$ .

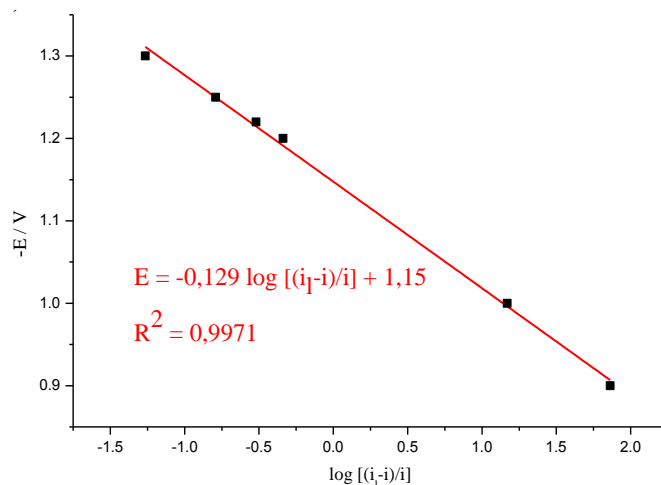


Fig. 4. 52 – Representação de  $E = f \left( \log \left( \frac{i_l - i}{i} \right) \right)$  fixando o tempo do salto em 4 s (resultados referentes à Fig. 4. 51)

Da análise da representação obtida na Fig. 4. 52 verifica-se que  $n = 0,48$ , o que é de estranhar uma vez que o número de electrões envolvidos deveria ser 1 (no caso de a reacção de redução envolvida ser Cr(III) a Cr(II), não se depositando crómio metálico) ou 3 (no caso de ocorrerem as reacções consecutivas de Cr(III)→Cr(II)→Cr(0) ou Cr(III)→Cr(0)). Esta observação sugere que o processo envolve mais do que uma simples redução ou que este modelo não é válido neste caso. Assim testou-se uma segunda hipótese em que R está inicialmente ausente e é insolúvel, que é traduzida pela equação.....:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln C_o^* + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_l - i}{i_l} \right)$$

A representação de  $E = f \left( \log \left( \frac{i_l - i}{i_l} \right) \right)$  não é linear em todo o intervalo de potenciais considerado, como se observa na Fig. 4. 53. No entanto se considerarmos o intervalo de potenciais entre -1,20 V e -1,30 V, encontramos uma relação linear com

declive igual a -0,126, o que dá origem a um valor de  $n = 0,49$ . Novamente um valor que se encontra ainda distante de 1.

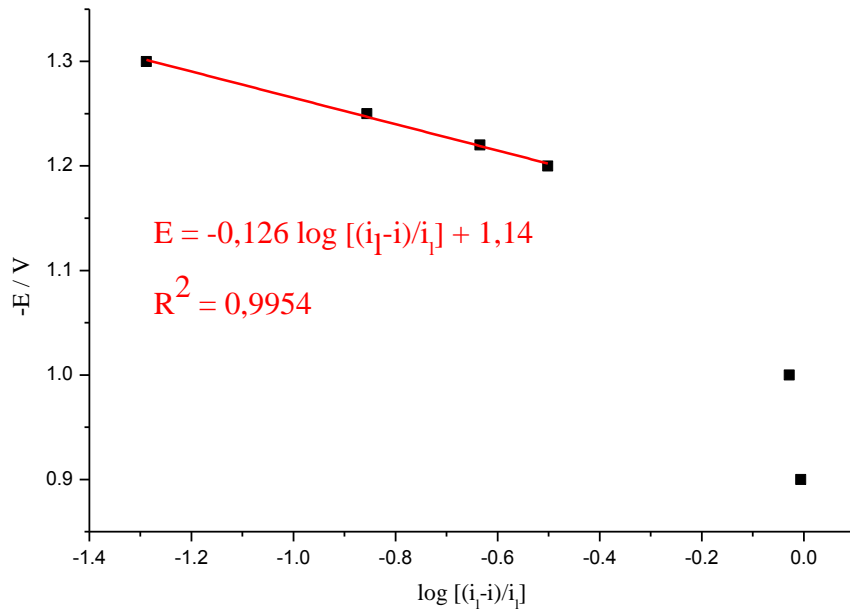
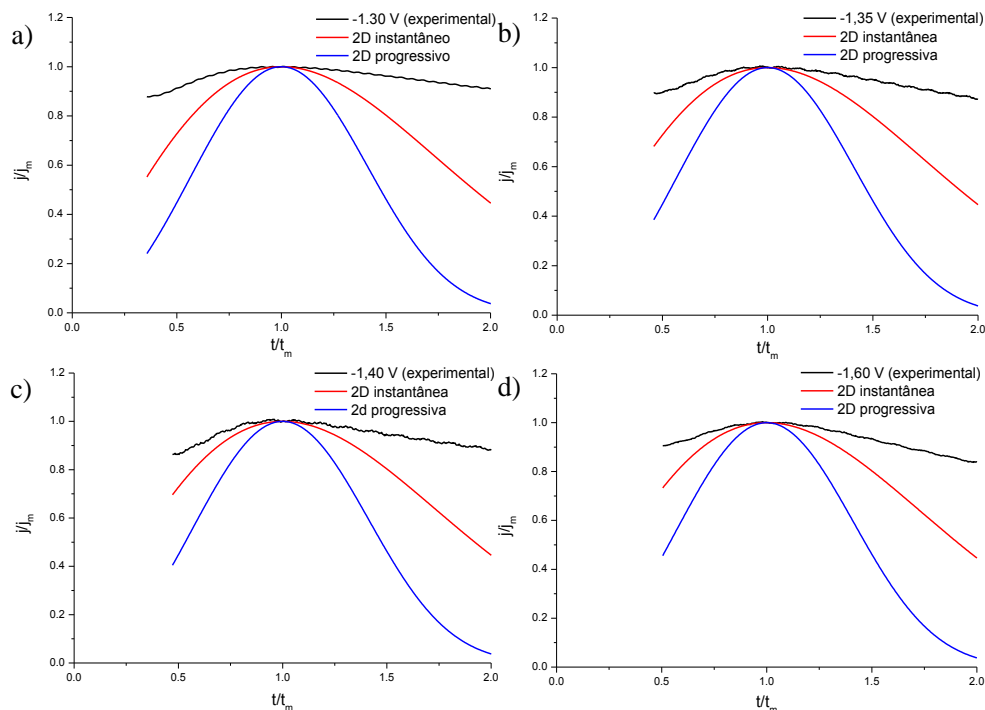


Fig. 4. 53 – Representação de  $E = f\left(\log\left(\frac{i_1-i}{i_1}\right)\right)$  fixando o tempo do salto em 4 s (resultados referentes à Fig. 4. 51)

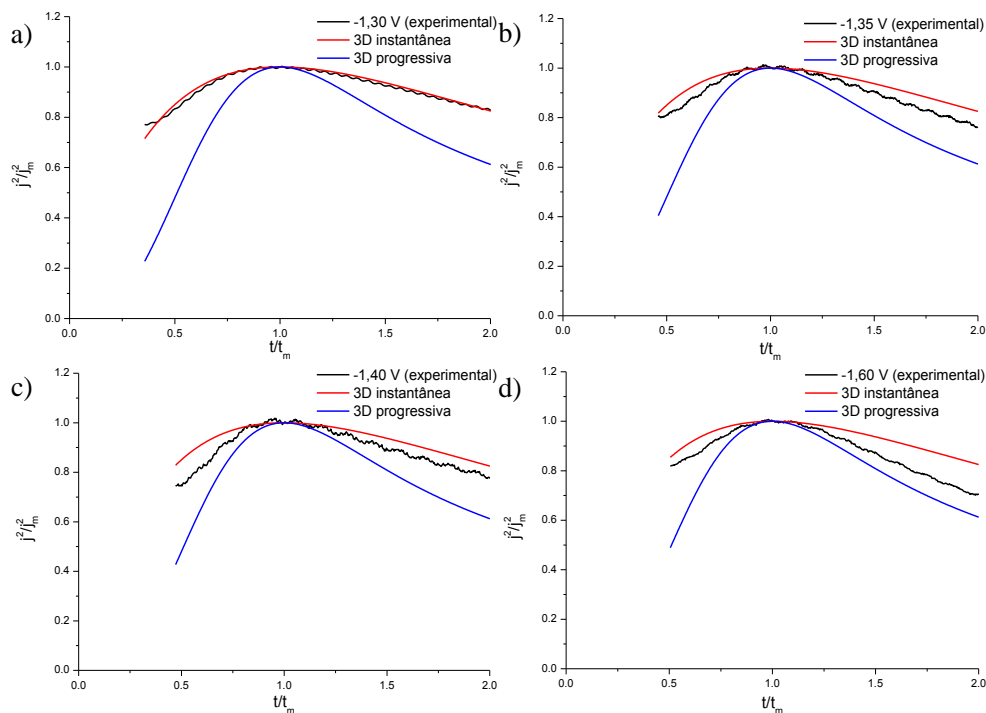
De entre os muitos métodos usados para o tratamento de transientes de corrente que apresentam um máximo bem definido decidiu-se utilizar inicialmente duas formas rápidas de diagnóstico por comparação dos transientes  $j$ - $t$  experimentais na sua forma adimensional com as curvas teóricas de dois modelos. Um baseia-se na teoria de Bewick, Fleischman e Thirsk (BFT), desenvolvido para descrever nucleação instantânea ou progressiva com crescimento bidimensional (2D) determinado pela incorporação de adátomos na periferia dos núcleos em crescimento tendo em conta a sobreposição dos mesmos, sendo utilizadas as equações 2.41 e 2.42 (representações  $\frac{j}{j_m}$  vs  $\frac{t}{t_m}$ ), conforme a nucleação é instantânea ou progressiva, respectivamente<sup>[11, 16]</sup>. O outro método adimensional é baseado no modelo de Scharifker and Hills e foi desenvolvido para descrever o crescimento tridimensional (3D) limitado pela difusão dos iões da solução até à superfície do eléctrodo, sendo utilizadas as equações 2.49 e 2.50 (representações  $\frac{j^2}{j_m^2}$  vs  $\frac{t}{t_m}$ ), para nucleação instantânea ou progressiva, respectivamente<sup>[17]</sup>. Acresce que os modelos de nucleação propostos por Scharifker-Hills foram desenvolvidos para um tipo de núcleos hemisféricos<sup>[17]</sup> (observados nas imagens SEM apresentadas adiante).

Assim realizou-se a comparação dos cronoamperogramas obtidos na Fig. 4. 48 com os previstos teoricamente de forma adimensional, sendo os resultados desta comparação apresentados na Fig. 4. 54 e na Fig. 4. 55 para crescimento 2D e 3D, respectivamente.



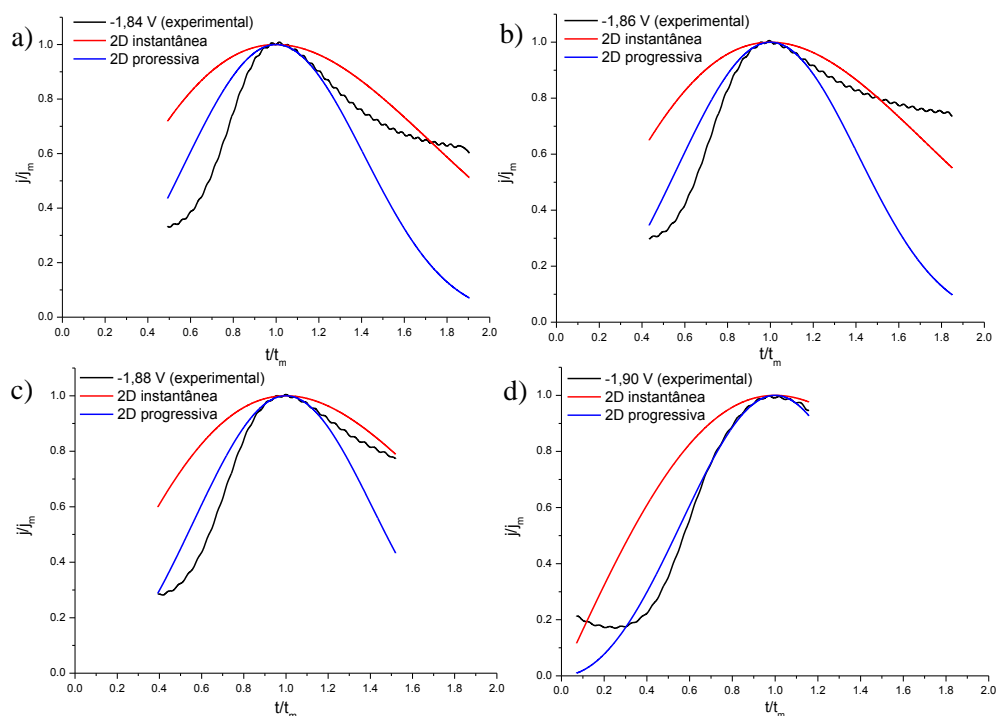
**Fig. 4. 54 – Comparação entre resultados experimentais obtidos na Fig. 4. 48 aos potenciais a) -1,30 V; b) -1,35 V; c) -1,40 V; d) -1,60 V e as representações gráficas previstas teoricamente pela forma adimensional relativa ao crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina e considerando a sobreposição dos núcleos, para a mistura 2 a 40 °C.**

Pela observação da Fig. 4. 54 e da Fig. 4. 55 verifica-se que o crescimento 2D controlado pela incorporação dos núcleos não se adequa aos dados experimentais obtidos, sendo o crescimento 3D controlado por difusão das espécies em solução o que se encontra mais próximo das curvas experimentais. No entanto para este conjunto de resultados não é claro qual o tipo de nucleação que ocorre, se instantâneo se progressivo, podendo este também não ser o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, ou a existência de desvios ao comportamento teórico é devida a outras contribuições, sendo necessário posterior confirmação.



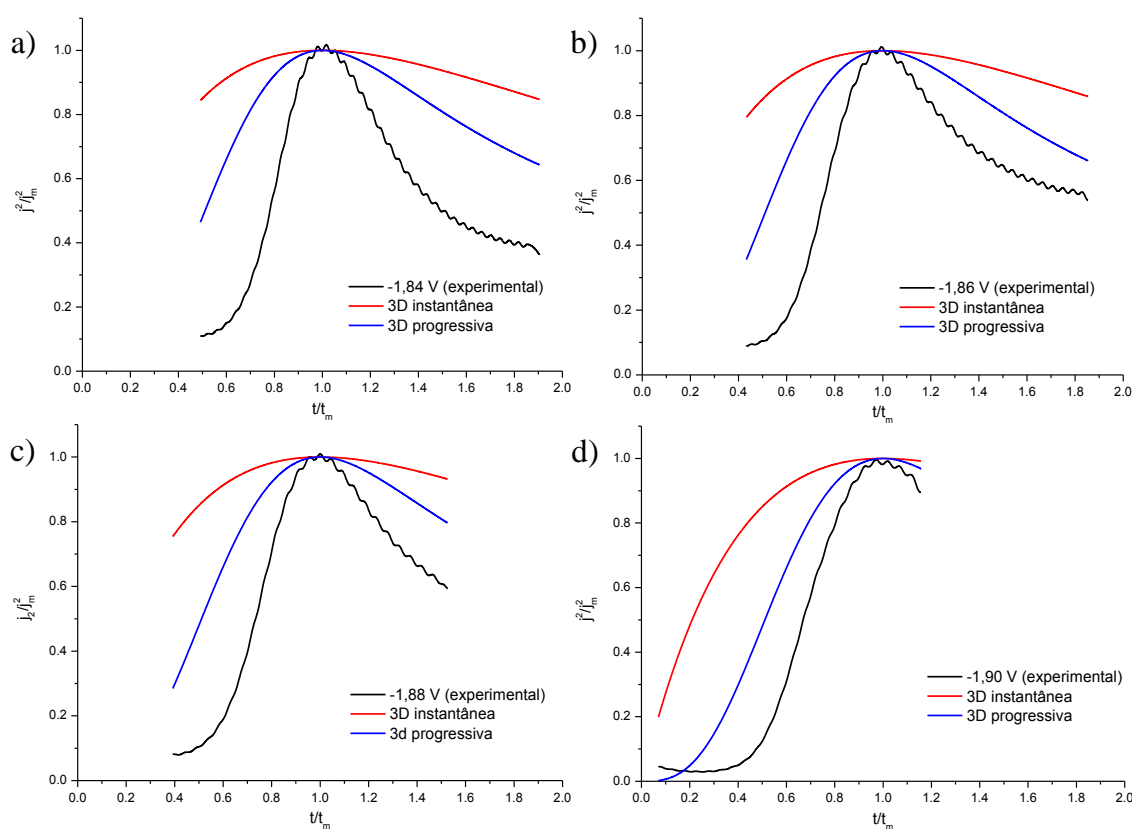
**Fig. 4. 55 – Comparação entre resultados experimentais obtidos na Fig. 4. 48 aos potenciais a)-1,30 V; b) -1,35 V; c) -1,40 V; d) -1,60 V e as representações gráficas previstas teoricamente pela forma adimensional relativa ao crescimento 3D controlado pela difusão das espécies em solução e considerando a sobreposição dos núcleos, para a mistura 2 a 40 °C.**

Realizou-se o mesmo estudo para os dados da Fig. 4. 49, sendo os resultados apresentados na Fig. 4. 56 e Fig. 4. 57.



**Fig. 4. 56 – Comparação entre resultados experimentais obtidos na Fig. 4. 49 aos potenciais a) -1,84 V; b) -1,86 V; c) -1,88 V; d) -1,90 V e as representações gráficas previstas teoricamente pela forma adimensional relativa ao crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina e considerando a sobreposição dos núcleos, para a mistura 2 a 40 °C.**

Pela observação das Fig. 4. 56 e Fig. 4. 57 e para o conjunto de cronoamperogramas apresentados na Fig. 4. 49 (a potenciais mais catódicos) o modelo que se encontra mais próximo dos dados experimentais é o da nucleação progressiva com crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na periferia dos núcleos e tendo em conta a sobreposição dos mesmos, apresentando no entanto alguns desvios ao modelo adimensional simples. Este resultado não coincide com os dados dos ajustes adimensionais realizados para os dados da Fig. 4. 48. Este é um indício de que a potenciais mais catódicos, como é o caso dos utilizados nos cronoamperogramas da Fig. 4. 49, o modelo de nucleação e crescimento é alterado.



**Fig. 4. 57 – Comparação entre resultados experimentais obtidos na Fig. 4. 49 aos potenciais a) -1,84 V; b) -1,86 V; c) -1,88 V; d) -1,90 V e as representações gráficas previstas teoricamente pela forma adimensional relativa ao crescimento 3D controlado pela difusão das espécies em solução e considerando a sobreposição dos núcleos, para a mistura 2 a 40 °C.**

Realizaram-se ajustes não lineares utilizando as várias equações apresentadas na Tabela 4. 2 que resultam da adopção de vários modelos teóricos no tratamento dos cronoamperogramas apresentados na Fig. 4. 48 ao potencial de -1,60 V. As melhores representações gráficas obtidas dos ajustes numéricos apresentadas na Fig. 4. 58, sendo consideradas apenas as representações dos ajustes cujos parâmetros obtidos são considerados aceitáveis, como se mostra na Tabela 4. 12.



**Tabela 4. 12 – Parâmetros dos ajustes realizados ao perfil j-t da Fig. 4. 50 para o salto de potencial -1,60 V obtido com microelétrodo de GC.**

E / V	mecanismo	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>	P <sub>6</sub>
<b>-1,60</b>	$j_{dl} + j2D_{i-li}$	0,0964 ± 0,0005	1,448 ± 0,016	0,0182 ± 0,0002	0,0432 ± 0,0006		
	$j_{dl} + j2D_{p-li}$	0,0857 ± 0,0005	0,7814 ± 0,0090	0,00426 ± 6,1e-05	0,0107 ± 0,0002		
	$j_{dl} + j3D_{i-li}$	0,1284 ± 0,0008	4,61 ± 0,08	0,0372 ± 9e-05	17,07 ± 1,18		
	$j_{dl} + j3D_{p-li}$	0,1334 ± 0,0009	5,164 ± 0,063	0,0374 ± 9e-05	118,9 ± 7,4		
	$j_{dl} + j_r + j2D_{i-li}$	0,1751 ± 0,0025	46,20 ± 0,81	0,0532 ± 0,0001	0,1179 ± 0,0011	309,0 ± 6,5	2,63E+05 ± 5,6e+03
	$j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$	0,3525 ± 0,0020	95,15 ± 0,76	0,0477 ± 0,0001	0,0822 ± 0,0009	1,551 ± 0,021	80,67 ± 1,01
	$j_{dl} + j_r + j3D_{i-li}$	0,3832 ± 0,0016	161,8 ± 1,1	0,0857 ± 0,0003	3,252 ± 0,013	0,0365 ± 3e-05	34,59 ± 0,67
	$j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$	0,3826 ± 0,0016	163,7 ± 1,1	0,0873 ± 0,0003	3,416 ± 0,015	0,0366 ± 3e-05	251,6 ± 5,2
	$j_{dl} + j2D_{i-dc}$	0,0543 ± 0,0002	0,1250 ± 0,0012	0,3572 ± 0,0031	104,5 ± 1,3		
	$j_{dl} + j3D_{i-dc}$	0,3668 ± 0,0036	75,59 ± 1,06	0,0532 ± 0,0001	3,956 ± 0,038		
	$j_{dl} + j3D_{p-dc}$	0,2954 ± 0,0032	39,68 ± 0,63	0,0482 ± 0,0001	36,87 ± 0,61		
	$j_{dl} + j_r + j2D_{i-dc}$	0,3879 ± 0,0016	167,6 ± 0,9	0,0379 ± 0,0001	0,0157 ± 0,0009	0,0481 ± 0,0002	2,256 ± 0,019
	$j_{dl} + j_r + j3D_{i-dc}$	0,3900 ± 0,0015	159,9 ± 0,9	0,0778 ± 0,0002	1,937 ± 0,012	0,0861 ± 0,0003	0,4399 ± 0,0039
	$j_{dl} + j_r + j3D_{p-dc}$	0,3866 ± 0,0016	160,0 ± 0,9	0,0817 ± 0,0002	0,9665 ± 0,0051	0,0740 ± 0,0002	0,1608 ± 0,0014
	$j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{i-li}$	0,3568 ± 0,0028	63,92 ± 0,73	0,7818 ± 0,0136	24,30 ± 1,8	0,0422 ± 0,0001	17,89 ± 5,99
	$j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{p-li}$	0,3616 ± 0,0030	66,29 ± 0,81	0,8632 ± 0,013	24,50 ± 1,74	0,0440 ± 0,0002	50,47 ± 14,5
	$j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{i-dc}$	0,4220 ± 0,0014	116,0 ± 0,6	0,00681 ± 4,2e-05	0,0246 ± 0,0003	0,0350 ± 6e-05	11,83 ± 0,06
	$j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{p-dc}$	0,3646 ± 0,0014	65,51 ± 0,38	0,00765 ± 5,2e-05	0,0289 ± 0,0004	0,0333 ± 6,7e-	136,5 ± 1,2
	$j_{dl} + j2D_{p-li} + j3D_{i-li}$	_____	_____	_____	_____	_____	_____
	$j_{dl} + j2D_{p-li} + j3D_{p-li}$	0,4510 ± 0,0034	114,6 ± 1,9	-0,0257 ± 0,0003	0,2005 ± 0,0023	0,0644 ± 0,0002	3,28E+05 ± 3,9e+04
	$j_{dl} + j2D_{p-li} + j3D_{i-dc}$	0,3782 ± 0,0026	82,45 ± 0,80	-0,0615 ± 0,0008	0,9822 ± 0,0117	0,0610 ± 0,0001	3,900 ± 0,024
	$j_{dl} + j2D_{p-li} + j3D_{p-dc}$	0,2938 ± 0,0024	39,21 ± 0,48	-0,2045 ± 0,0035	3,926 ± 0,059	0,0558 ± 0,0001	31,96 ± 0,37
	$j_{dl} + j3D_{p-li} + j3D_{i-dc}$	0,4168 ± 0,0015	111,2 ± 0,6	0,0160 ± 5,3e-05	0,1502 ± 0,0022	0,0379 ± 6,3e-	10,15 ± 0,05
	$j_{dl} + j3D_{p-li} + j3D_{p-dc}$	0,3597 ± 0,0015	63,23 ± 0,41	0,0168 ± 6,5e-05	0,2580 ± 0,0050	0,0353 ± 7,2e-	118,5 ± 1,1
	$j_{dl} + j3D_{i-dc} + j3D_{p-dc}$	0,3765 ± 0,0014	71,57 ± 0,40	0,0908 ± 0,0023	0,1529 ± 0,0052	0,0294 ± 9e-05	178,3 ± 1,8

\* encontram-se a vermelho os erros cuja ordem de grandeza é igual ou superior ao valor do parâmetro obtido

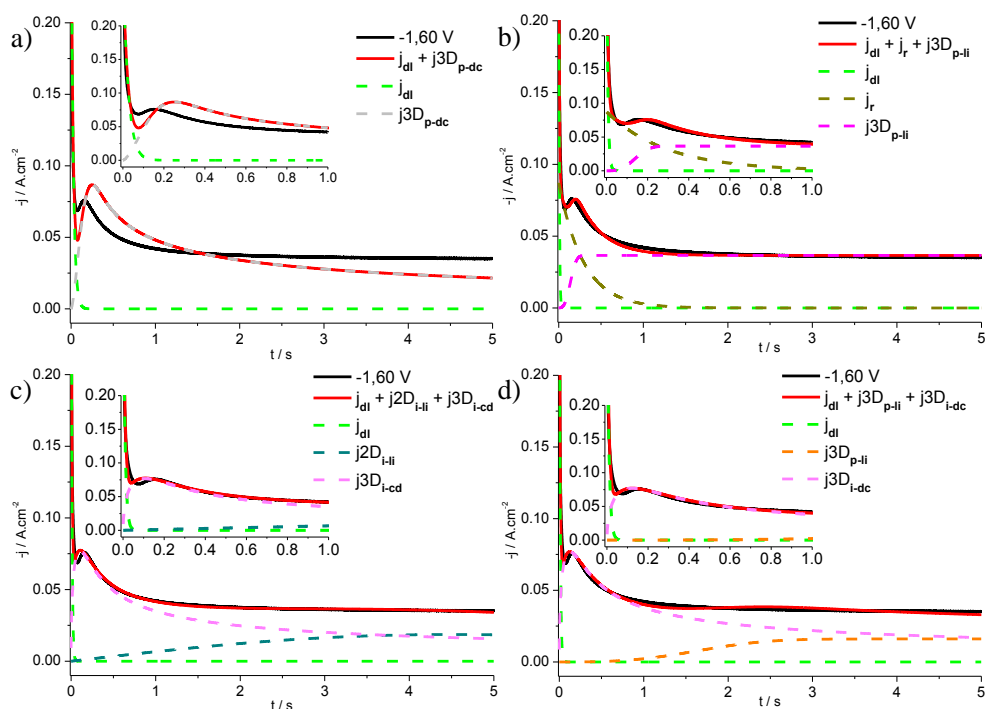
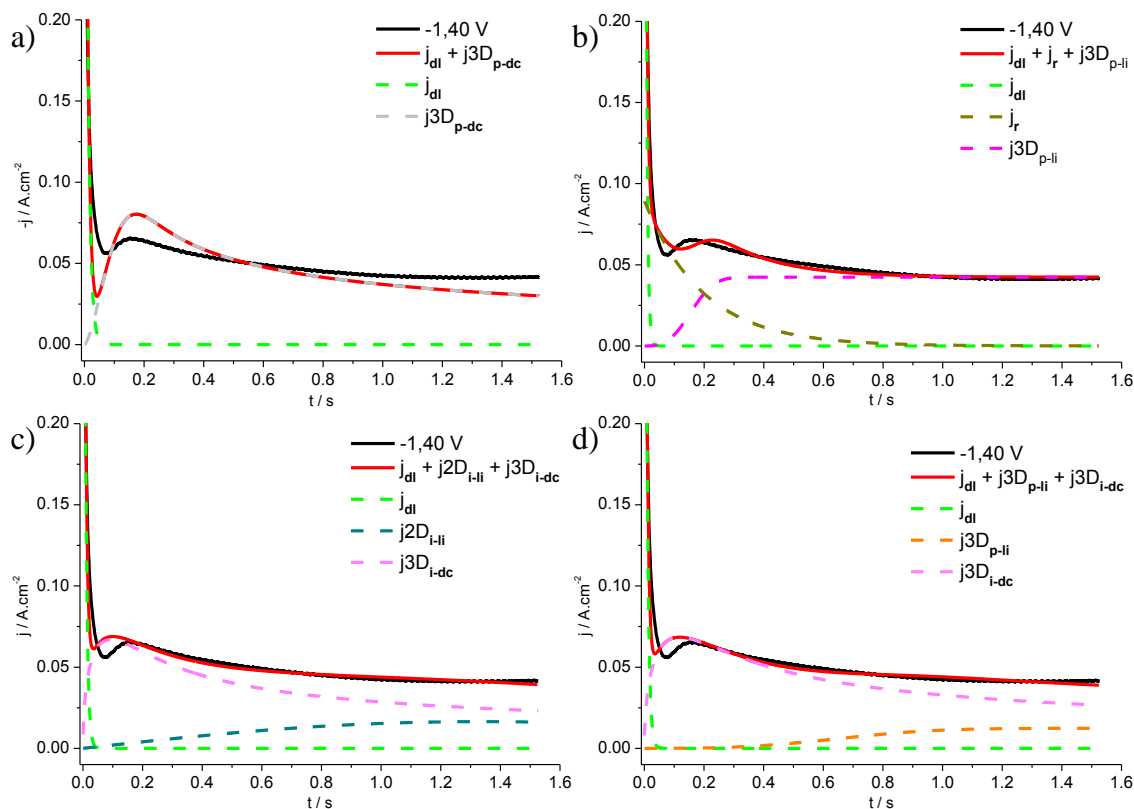


Fig. 4. 58 – Comparação do cronoamperograma obtido a -1,60 V (Fig. 4. 50, a ampliação é referente à Fig. 4. 48) com microelectrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação: a)  $j = j_{dl} + j3D_{p-dc}$ ; b)  $j = j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$ ; c)  $j = j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{i-dc}$ ; d)  $j = j_{dl} + j3D_{p-li} + j3D_{i-dc}$ .

Pela análise da Fig. 4. 58 verifica-se que o melhor ajuste é o que possui as seguintes contribuições:  $j = j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$ , não podendo descartar-se as contribuições (c) e (d) referentes a  $j = j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{i-dc}$  e a  $j = j_{dl} + j3D_{p-li} + j3D_{i-dc}$ , respectivamente. Para se tentar clarificar a informação utilizaram-se as quatro equações representadas na Fig. 4. 58 para realizar os ajustes ao cronoamperograma obtido ao potencial -1,40 V. Na Tabela 4. 13 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos e na Fig. 4. 59 as representações gráficas obtidas após os ajustes numéricos. Uma vez que se observa, a este potencial, uma súbita subida de intensidade de corrente a tempos mais longos, estes ajustes foram realizados considerando apenas os primeiros 1,5 segundos.

Tabela 4. 13 – Parâmetros dos ajustes realizados ao perfil j-t da Fig. 4. 48 para o potencial -1,40 V obtido com microelectrodo de GC.

Potencial / V	mecanismo	p1	p2	p3	p4	p5	p6
-1,40	$j_{dl} + j3D_{p-dc}$	0,7042 ± 0,0076	111,0 ± 1,6	0,0371 ± 0,0002	77,25 ± 2,24		
	$j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$	0,7635 ± 0,0075	200,0 ± 3,0	0,0894 ± 0,0014	5,103 ± 0,145	0,0424 ± 0,0003	178,8 ± 13
	$j_{dl} + j2D_{i-li} + j3D_{i-dc}$	0,7922 ± 0,0070	158,1 ± 2,0	0,0203 ± 0,0016	0,2794 ± 0,0369	0,0285 ± 0,0005	13,50 ± 0,51
	$j_{dl} + j3D_{p-li} + j3D_{i-dc}$	0,7856 ± 0,0069	154,0 ± 1,9	0,0123 ± 0,0005	2,408 ± 0,357	0,0328 ± 0,0004	10,66 ± 0,33



**Fig. 4. 59 – Comparação do cronoamperograma obtido a -1,40 V (Fig. 4. 50) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear da equação: a)  $j = j_{dl} + j_3D_{p-dc}$ ; b)  $j = j_{dl} + j_r + j_3D_{p-li}$ ; c)  $j = j_{dl} + j_2D_{i-li} + j_3D_{i-dc}$ ; d)  $j = j_{dl} + j_3D_{p-li} + j_3D_{i-dc}$ .**

Pela análise da Fig. 4. 59 verifica-se que o ajuste mais próximo do cronoamperograma obtido é novamente o que engloba as contribuições da dupla camada, do processo de adsorção, provavelmente de espécies de Cr(II), e de uma nucleação progressiva com crescimento 3D controlada pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina. Para avaliar se o modelo escolhido é o mais adequado fez-se o estudo da evolução de cada contribuição para a corrente total quando se varia o potencial aplicado. Na Fig. 4. 60 representam-se as diferentes contribuições para este modelo.

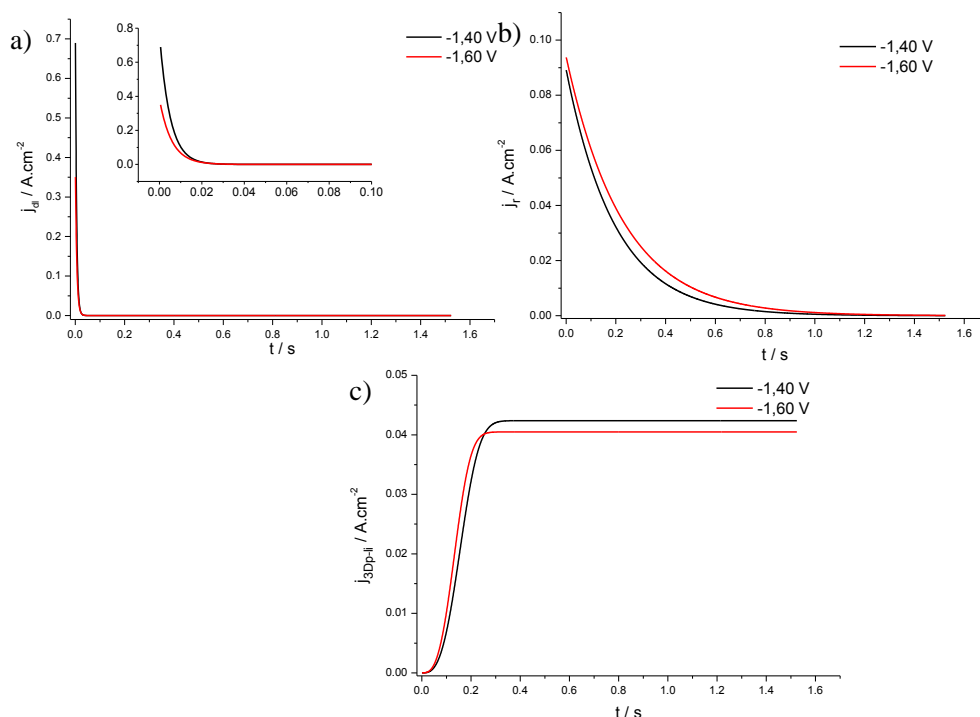


Fig. 4. 60 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais de -1,60 V e -1,40 V (ajuste dos dados experimentais da Fig. 4. 50): a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$  e c)  $j_{3Dp-li}$ .

A variação da contribuição  $j_{3Dp-li}$  aumenta mais rapidamente com o aumento do potencial, o que seria de esperar pois a nucleação deverá ocorrer mais rapidamente, no entanto o patamar atingido estabiliza num valor de corrente ligeiramente mais baixo quando o potencial é mais negativo. Assim optou-se por realizar os ajustes com a mesma equação ( $j_{dl} + j_r + j_{3Dp-li}$ ) apenas a uma parte dos cronoamperogramas, sendo apresentados os valores dos parâmetros encontrados na Tabela 4. 14 e as representações gráficas dos vários ajustes para cada potencial na Fig. 4. 61. Na Tabela 4. 14 foi introduzida uma coluna com a indicação do tempo considerado para cada ajuste numérico.

Tabela 4. 14 – Parâmetros dos ajustes com a equação  $j_{dl} + j_r + j_{3Dp-li}$  realizados aos perfis j-t da Fig. 4. 50 obtidos com microeléctrodo de GC para os potenciais e tempos de duração indicados.

E / V	t / s	p1	p2	p3	p4	p5	p6
-1,60	0,4	0,3751 ± 0.0053	207,6 ± 5,2	0,1190 ± 0.0024	9,872 ± 0.488	0,0571 ± 0.0009	591,5 ± 39.8
-1,40	0,5	0,7496 ± 0.0141	228,6 ± 7.8	0,1288 ± 0.00715	14,17 ± 1.45	0,0551 ± 0.0009	680,8 ± 124
-1,35	0,6	0,3316 ± 0.0034	206,5 ± 3.6	0,1010 ± 0.0012	8,509 ± 0.234	0,0505 ± 0.0003	248,1 ± 10.5
-1,30	1,5	0,2924 ± 0.0019	178,7 ± 1.8	0,0702 ± 0.0004	4,574 ± 0.056	0,0388 ± 9e-05	49,13 ± 1.06
-1,25	5	0,2570 ± 0.0011	161,8 ± 0.99	0,0492 ± 0.0002	2,729 ± 0.018	0,0304 ± 2.1e-05	9,227 ± 0.11
-1,22	5	0,2547 ± 0.0011	216,4 ± 1.4	0,0538 ± 0.0002	5,404 ± 0.044	0,0272 ± 1.6e-05	14,45 ± 0.19
-1,20	5	0,2720 ± 0.0013	244,6 ± 1.7	0,0441 ± 0.0002	4,577 ± 0.0381	0,0239 ± 1.8e-05	5,413 ± 0.063

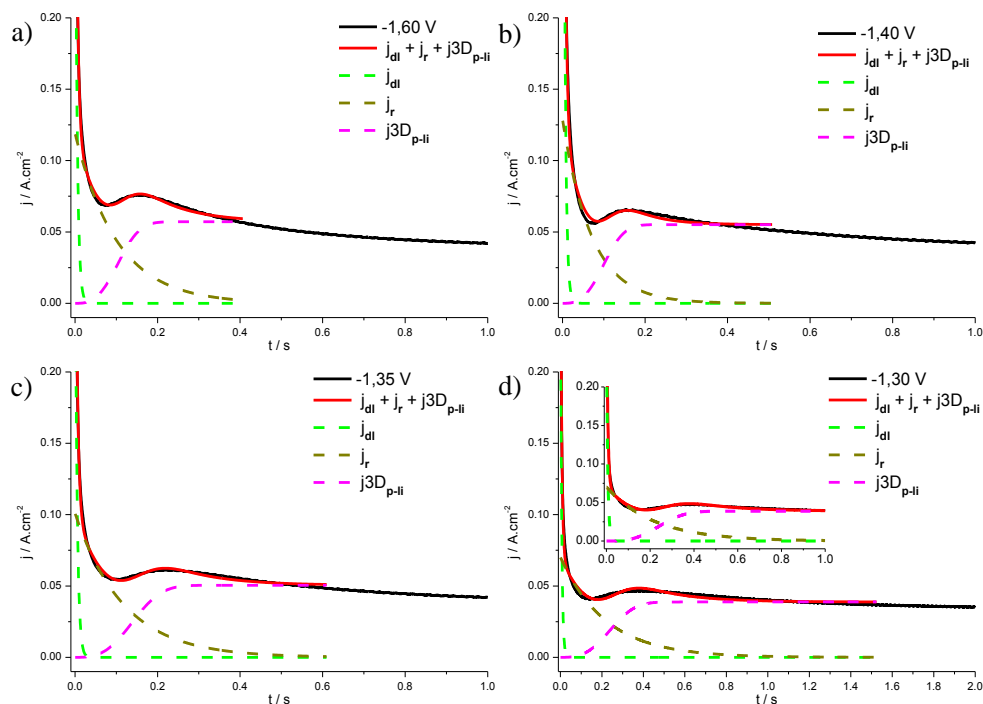


Fig. 4. 61 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos a a) -1,60 V; b) -1,40 V; c) -1,35 V; d) -1,30 V (Fig. 4. 50) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$ .

Estes resultados confirmam que o modelo mais adequado para explicar o mecanismo de electrodeposição do crómio a partir da mistura 2 é o que o processo de adsorção e a nucleação progressiva com crescimento 3D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina.

Esta conclusão é ainda mais reforçada pela análise da variação da contribuição de  $j3D_{p-li}$  com o potencial aplicado, como se mostra na Fig. 4. 62.

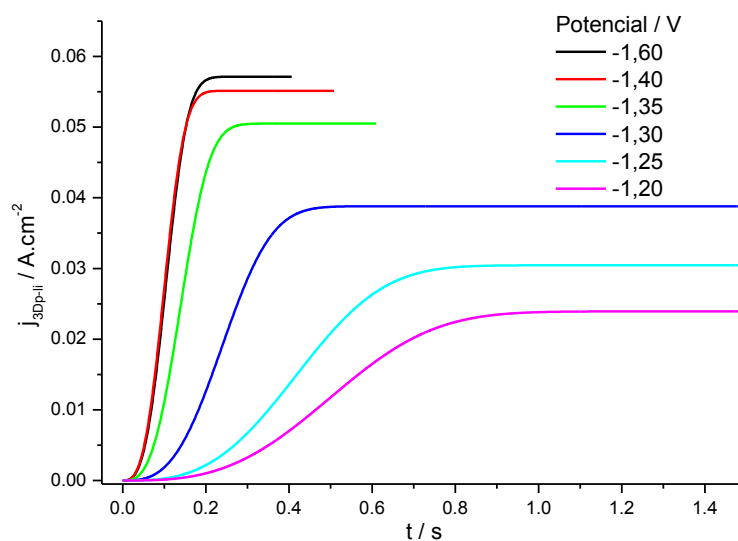


Fig. 4. 62 – Representação da contribuição de  $j3D_{p-li}$  usada nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 50).

Pela observação da Fig. 4. 62 verifica-se que à medida que o potencial vai aumentando aumenta a contribuição da nucleação progressiva com crescimento 3D, mas diminui o tempo durante o qual ela se aplica. Para potenciais mais catódicos provavelmente o mecanismo altera-se ocorrendo a nucleação progressiva com crescimento 3D a tempos cada vez mais curtos.

As representações da densidade de corrente em função do potencial aplicado para  $t = 0,010\text{ s}$  e  $t = 0,020\text{ s}$  apresentadas na Fig. 4. 63 mostram que a intensidade de corrente correspondente à contribuição  $j3D_{p-li}$  aumenta mais rapidamente à medida que o potencial aplicado é mais catódico até estabilizar a partir do potencial -1,40 V. O mesmo se observa na representação da densidade de corrente máxima atingida referente à contribuição  $j3D_{p-li}$  (Fig. 4. 63).

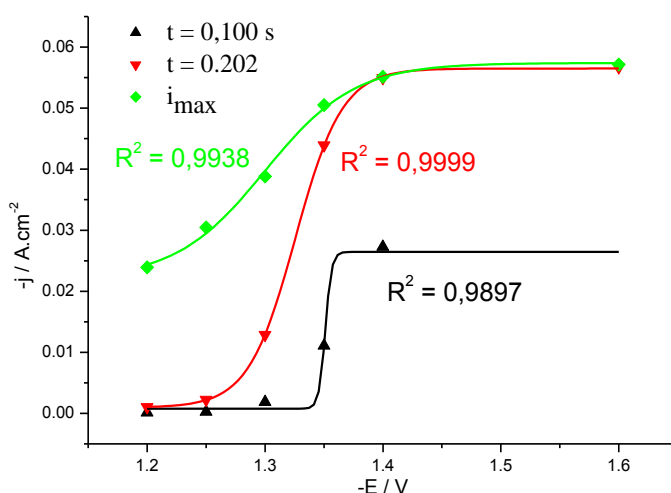


Fig. 4. 63 – Representação da densidade de corrente fixando o tempo do salto em (preto) 0,100 s; (vermelho) 0,202 s e (verde) considerando a densidade de corrente máxima atingida pela contribuição  $j3D_{p-li}$ , em função do potencial aplicado (resultados referentes à Fig. 4. 62).

Os parâmetros cinéticos obtidos por ajuste numérico das representações apresentadas na Fig. 4. 62 são apresentados na Tabela 4. 15.

Tabela 4. 15 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste não linear às representações da contribuição  $j3D_{p-li}$  apresentadas na Fig. 4. 62, usando a equação 2.39.

E / V	$N_0 / \text{cm}^{-2}$	$k_g / \text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	$k'_g / \text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} \times 10^{-7}$	A / s <sup>-1</sup>
-1,20	0,025	2,49	0,826	0,642
-1,22	0,031	3,04	0,940	0,925
-1,25	0,027	2,82	1,05	0,797
-1,30	0,042	3,83	1,34	1,464
-1,35	0,210	3,83	1,74	1,469
-1,40	0,294	4,54	1,90	2,057
-1,60	0,221	4,70	1,97	2,211

Os valores dos parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 4. 15 revelam que a constante de crescimento lateral dos núcleos é bastante maior que a constante de crescimento vertical dos mesmos, o que é idêntico ao que se tem observado na deposição de outros metais<sup>[18]</sup>.

O ajuste não linear aos resultados obtidos com microeléctrodo de GC a potenciais mais elevados e com duração do cronoamperograma menor (Fig. 4. 49) também foi realizado com base no modelo teórico encontrado para tempos mais longos (Fig. 4. 50). As representações gráficas dos ajustes efectuados com este modelo são mostrados na Fig. 4. 64.

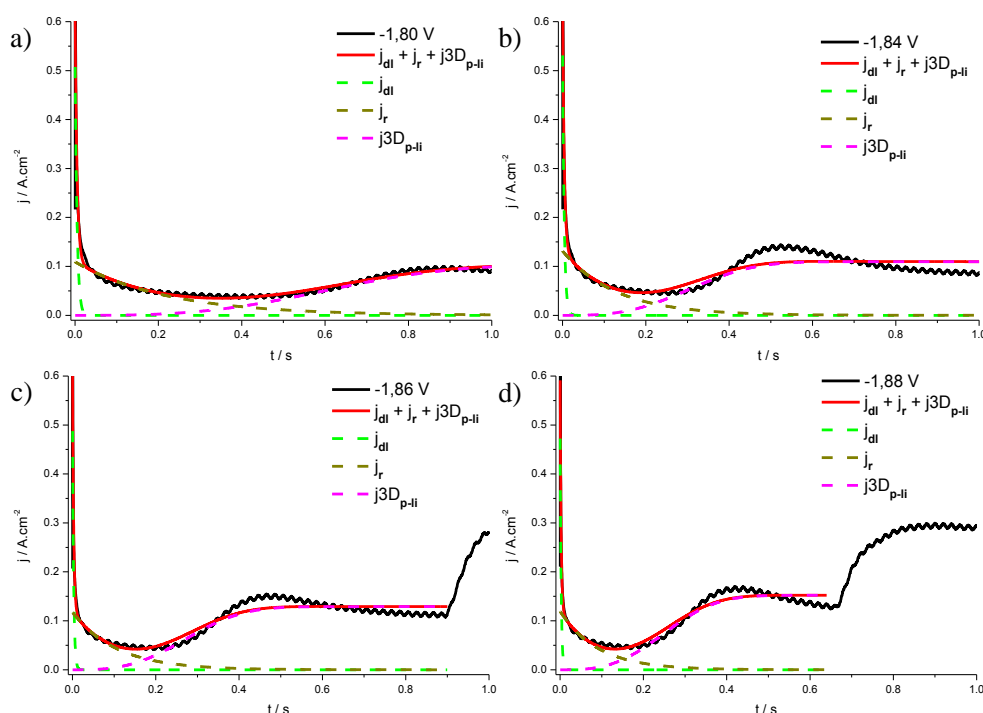


Fig. 4. 64 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos a a) -1,80 V; b) -1,840 V; c) -1,86 V e d) -1,88 V; (Fig. 4. 49) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$ .

Surpreendentemente na Fig. 4. 64 observa-se que a potenciais mais catódicos e para microeléctrodos o modelo que melhor se ajusta deixa de ser o que engloba as contribuições  $j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$ . Assim partindo da informação obtida através do estudo adimensional apresentado na Fig. 4. 56 e referente aos cronoamperogramas da Fig. 4. 49 realizaram os ajustes não lineares substituindo no modelo a contribuição  $j3D_{p-li}$  pela  $j2D_{p-li}$ , obtendo-se os valores dos parâmetros e a representações gráficas obtidas após os ajustes numéricos que são apresentados na Tabela 4. 16 e na Fig. 4. 65, respectivamente.

Tabela 4. 16 – Parâmetros dos ajustes com a equação  $j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$  realizados aos perfis j-t da Fig. 4. 48 obtidos com microeléctrodo de GC para os potenciais e tempos de duração indicados.

E / V	t / s	p1	p2	p3	p4	p5	p6
-1,80	1	0,5293 ±0,0041	224,0 ± 2,7	0,1180 ±0,0008	5,739 ± 0,060	0,1702 ±0,0012	0,534 ± 0,010
-1,82	1	0,5430 ±0,0052	256,8 ± 3,9	0,1393 ±0,0012	8,528 ± 0,098	0,3969 ± 0,0017	1,606 ± 0,0084
-1,84	0,80	0,5526 ± 0,0065	287,5 ± 5,4	0,1542 ± 0,0017	11,23 ± 0,16	0,7321 ± 0,0034	3,248 ± 0,019
-1,86	0,70	0,5203 ± 0,0073	391,9 ± 8,6	0,1317 ± 0,0016	12,80 ± 0,21	1,0038 ± 0,0043	4,376 ± 0,025
-1,88	0,64	0,5094 ± 0,0080	446,6 ± 10,9	0,1301 ± 0,0018	14,38 ± 0,25	1,389 ± 0,0057	6,107 ± 0,0314
-1,90	0,48	0,4543 ± 0,0086	634,3 ± 18,3	0,0754 ± 0,0018	21,15 ± 0,66	2,122 ± 0,008	8,952 ± 0,061
-1,94	0,36	0,4142 ± 0,0091	762,8 ± 25,6	0,0569 ± 0,0022	30,29 ± 1,4	3,072 ± 0,014	14,62 ± 0,16
-2,00	0,18	0,4529 ± 0,0114	724,5 ± 30,4	0,0704 ± 0,0039	41,71 ± 2,81	15,609 ± 0,112	117,8 ± 2,0

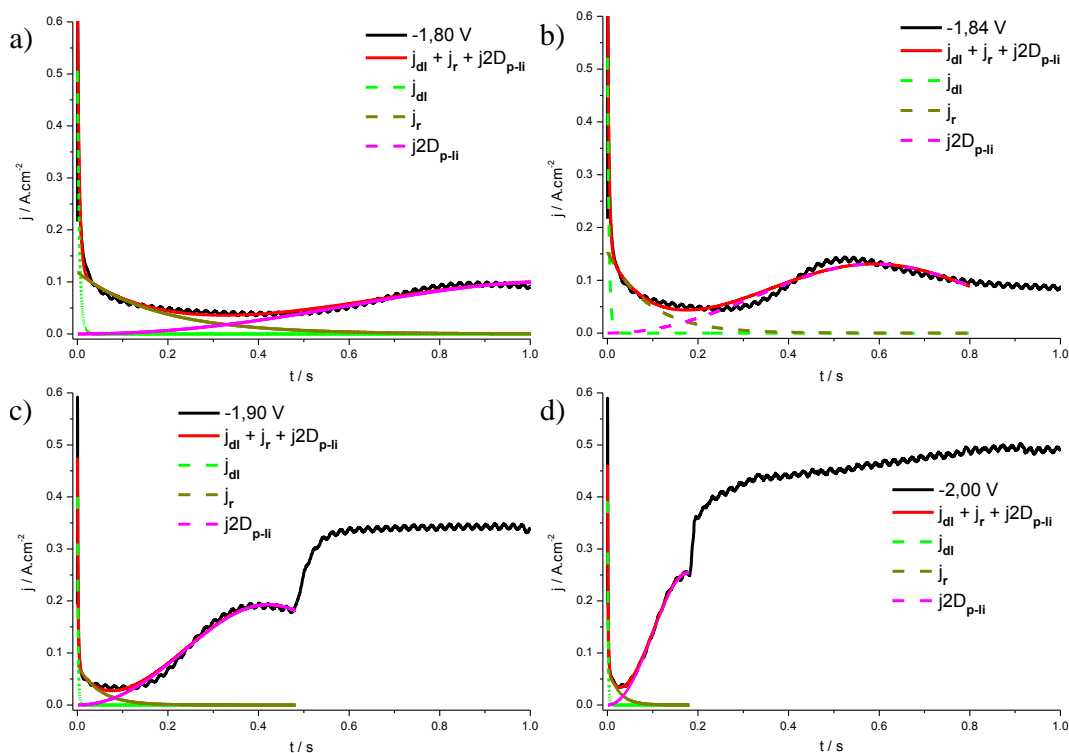


Fig. 4. 65 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos a) -1,80 V; b) -1,84 V; c) -1,90 V; d) -2,00 V (Fig. 4. 49) com microeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$ .

Da análise dos resultados dos ajustes não lineares apresentados na Fig. 4. 65 juntamente com a variação de cada contribuição com o potencial apresentada na Fig. 4. 66 conclui-se que para potenciais mais elevados o modelo que melhor se ajusta aos resultados obtidos é o que engloba as contribuições  $j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$ .



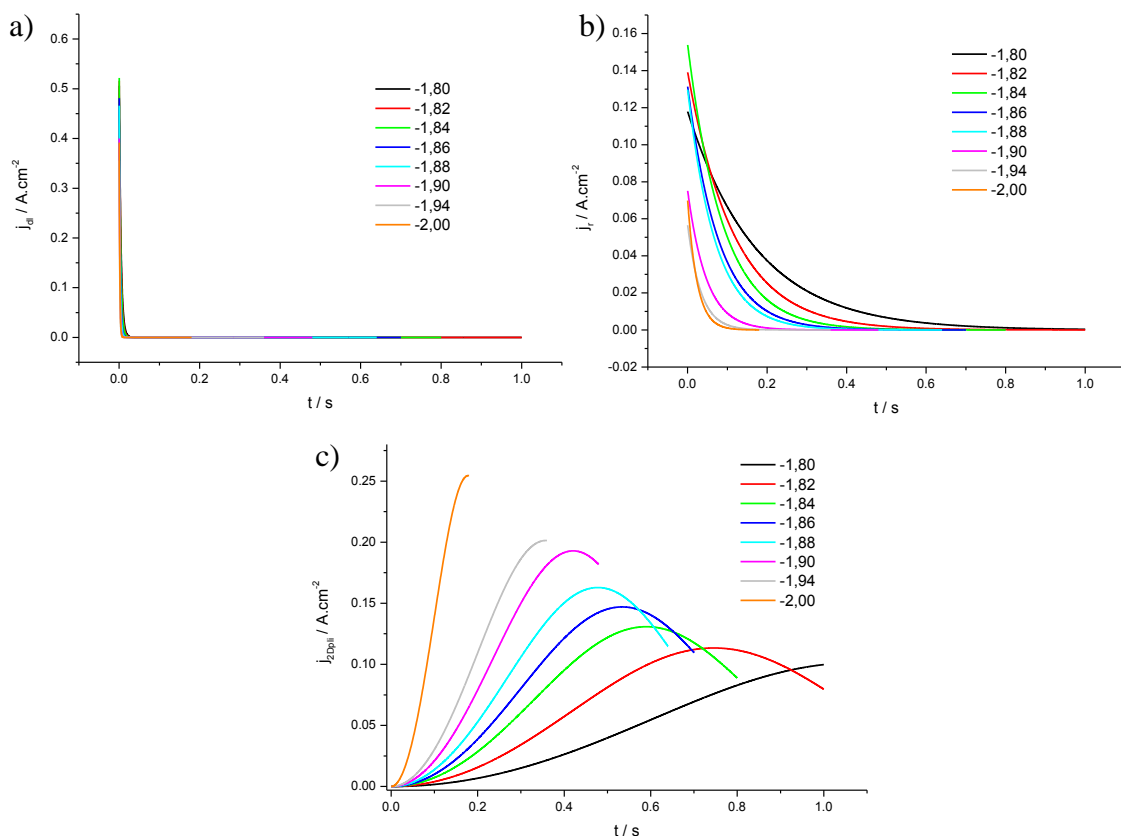


Fig. 4. 66 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 49 num microeléctrodo de GC): a)  $j_{di}$ ; b)  $j_r$  e c)  $j_{2D_{p-li}}$ .

A reforçar a conclusão anterior está a representação das intensidades de pico, obtidas da contribuição  $j_{2D_{p-li}}$  da Fig. 4. 66(c),  $j_p(2D_{p-li})$ , apresentada na Fig. 4. 67.

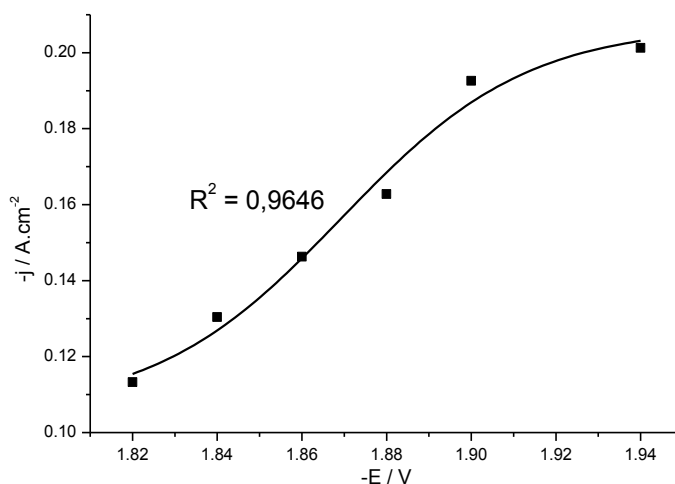


Fig. 4. 67 – Representação da densidade de corrente de pico, obtida através da contribuição  $j_{2D_{p-li}}$  apresentada na Fig. 4. 66(c), em função do potencial aplicado.

Observa-se na Fig. 4. 67 que a intensidade de pico aumenta com o aumento do potencial, reforçando a hipótese que o modelo de nucleação progressiva com crescimento 2D é o mecanismo que melhor ajusta os dados experimentais em microeléctrodos para potenciais mais catódicos.

Considerando a equação 2.37 calculou-se a altura de cada monocamada de crómio, sendo apresentados na Tabela 4. 17 os valores dos produtos  $i_m t_m$  e de  $h$  (altura da camada depositada).

**Tabela 4. 17 – Altura do depósito obtido calculada através da equação 2.37.**

E / V	$i_m t_m / \text{C.cm}^{-2}$	$h \times 10^{-6} / \text{cm}$
-1,80	-0,08451	6,15
-1,82	-0,07742	5,64
-1,84	-0,0783	5,70
-1,86	-0,07819	5,69
-1,88	-0,08124	5,92

Pode ser observado na Tabela 4. 17 que os parâmetros  $i_m t_m$  e  $h$  são praticamente constantes no intervalo de potenciais utilizado, como seria de esperar. Na Tabela 4. 18 são apresentados os valores do produto  $AN_0 k_g^2$ , que é um parâmetro também utilizado para caracterizar o processo 2D<sub>p-li</sub>.

**Tabela 4. 18 – Parâmetros cinéticos para o processo de nucleação 2Dp-li referentes à Fig. 4. 66 calculados através da equação 2.35.**

E / V	$t_m / \text{s}$	$i_m / \text{A.cm}^{-2}$	$AN_0 k_g^2(a) / \text{mol}^2.\text{cm}^{-6}.\text{s}^{-3}$
-1,82	0,7459	-0,1133	0,029414
-1,84	0,5937	-0,1304	0,058331
-1,86	0,5352	-0,1463	0,079626
-1,88	0,4803	-0,1628	0,11017
-1,90	0,4218	-0,1926	0,162661

O produto  $AN_0 k_g^2$  depende do potencial aplicado e aumenta à medida que o potencial se torna mais catódico, o que reforça a hipótese de este modelo de nucleação e crescimento ocorrer a potenciais mais negativos.

Os parâmetros obtidos através do ajuste numérico às curvas da Fig. 4. 66 são apresentados na Tabela 4. 19.

**Tabela 4. 19 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste não linear às representações da contribuição  $j2D_{p-li}$  apresentadas na Fig. 4. 66(c), usando a equação 2.34.**

Potencial / V	$N_0 / \text{cm}^{-2}$	$k_g / \text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} \times 10^{-1}$	$A / \text{s}^{-1}$	$h / \text{cm} \times 10^{-6}$	$AN_0k_g^2 / \text{mol}^2.\text{cm}^{-6}.\text{s}^{-3}$
-1,80	4,60	0,678	0,460	2,65	0,0097
-1,82	6,64	0,815	0,664	2,06	0,0293
-1,84	8,40	0,917	0,840	1,88	0,0593
-1,86	9,28	0,963	0,928	1,91	0,0799
-1,88	10,37	1,02	1,037	1,89	0,1115
-1,90	11,78	1,09	1,178	1,97	0,1635
-1,94	13,87	1,18	1,387	1,75	0,2669
-2,00	30,35	1,53	3,035	1,10	2,1512

Apesar dos valores de  $h$  apresentados na Tabela 4. 17 (calculados pela equação 2.37) serem ligeiramente diferentes dos encontrados pelo método de ajuste, cujos valores são apresentados na Tabela 4. 19, eles são da mesma ordem de grandeza. No entanto, é de notar que os valores encontrados para o produto  $AN_0k_g^2$  pelos dois métodos é muito próximo, o que reforça a confiança nos valores encontrados pelo método dos ajustes numéricos.

Os valores dos parâmetros obtidos com o modelo considerando as contribuições  $j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$  aos dados dos cronoamperogramas obtidos com limpeza mecânica do eléctrodo antes de cada experiência (Fig. 4. 47(b)) são apresentados na Tabela 4. 20, sendo as representações gráficas obtidas após os ajustes numéricos apresentadas na Fig. 4. 68 e a variação de cada contribuição com o potencial aplicado na Fig. 4. 69.

**Tabela 4. 20 – Parâmetros dos ajustes com a equação  $j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$  realizados aos perfis j-t da Fig. 4. 47(b) obtidos com macroeléctrodo de GC para os potenciais e tempos de duração indicados.**

E / V	t / s	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	p <sub>3</sub>	p <sub>4</sub>	p <sub>5</sub>	p <sub>6</sub>
-2,00	5,94	0,00635 ± 0,00019	18,33 ± 0,88	0,0721 ± 4,3e-05	0,2588 ± 0,0005	0,0309 ± 0,0001	0,00774 ± 6,9e-05
-1,90	6,16	0,00686 ± 7,6e-05	13,81 ± 0,26	0,0683 ± 2,2e-05	0,2897 ± 0,0003	0,0256 ± 2,8e-05	0,00984 ± 3,2e-05
-1,80	11,0	0,00817 ± 3,0e-05	4,753 ± 0,033	0,0573 ± 1,5e-05	0,2154 ± 0,0001	0,0197 ± 1,1e-05	0,00203 ± 3,8e-06
-1,70	20,00	0,00937 ± 3,1e-05	1,563 ± 0,011	0,0420 ± 2,9e-05	0,1173 ± 0,0002	0,00717 ± 9,6e-06	0,00053 ± 2,5e-06
-1,60	20,00	0,00782 ± 1,9e-05	1,478 ± 0,008	0,0302 ± 1,7e-05	0,0779 ± 0,0001	0,0046 ± 9,9e-06	0,00037 ± 2,4e-06

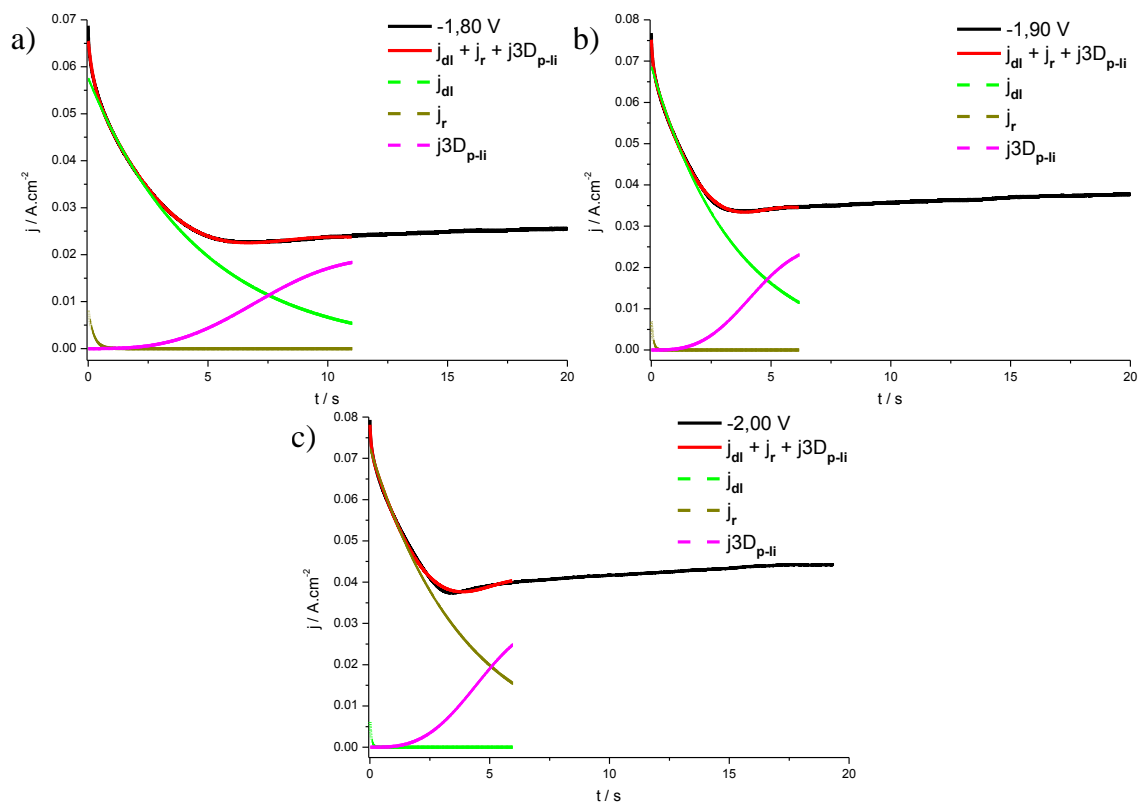


Fig. 4. 68 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos a a) -1,60 V; b) -1,70 V; c) -1,80 V; d) -1,90 V e e) -2,00 V (Fig. 4. 47(b)) com macroeléctrodo de GC e o transiente teórico após ajuste não linear com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j_{3D_{p-li}}$ .

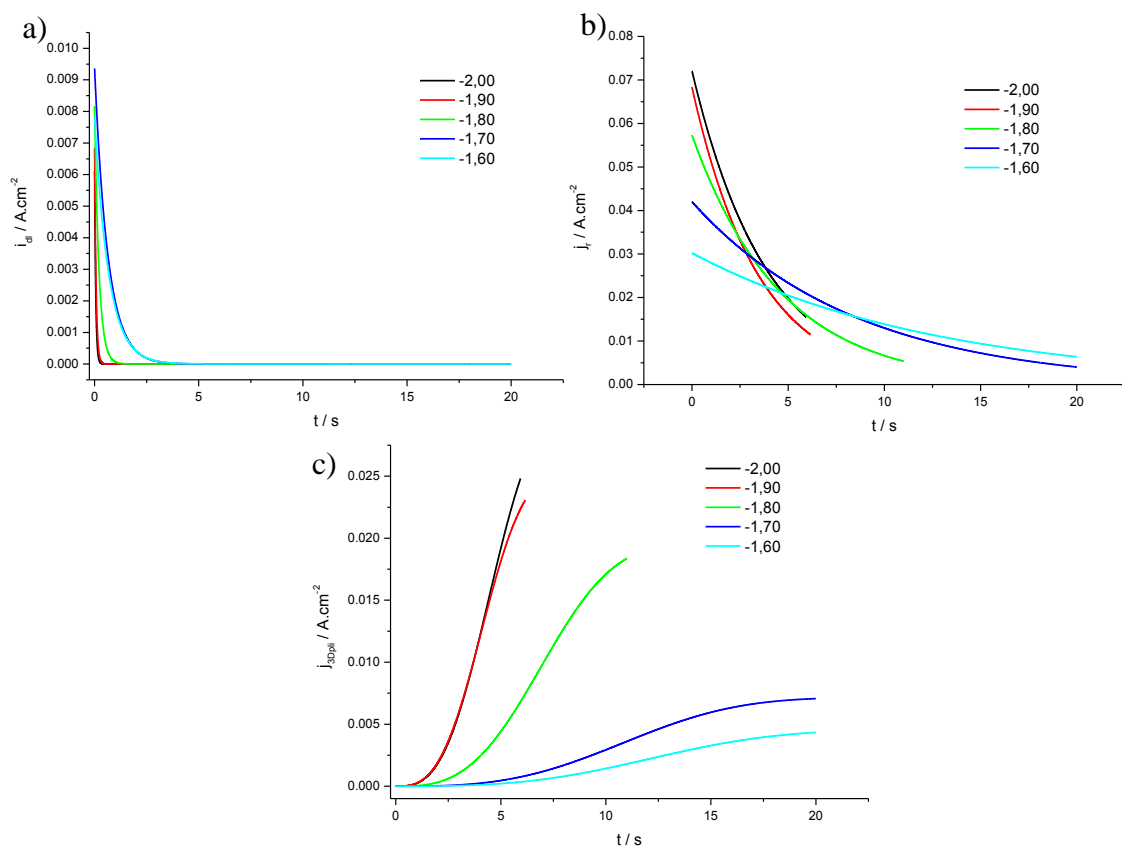


Fig. 4. 69 – Representação das diferentes contribuições usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados da Fig. 4. 47(b)): a)  $j_{dl}$ ; b)  $j_r$  e c)  $j_{3D_{p-li}}$ .

As representações gráficas dos ajustes numéricos apresentados sugerem que o modelo de mecanismo que engloba as contribuições da dupla camada, do processo de adsorção e da nucleação progressiva com crescimento 3D controlado pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina é o que melhor se ajusta aos resultados obtidos em macro e em microelétrodo. A análise da variação da contribuição referente à dupla camada apresenta algumas alterações, diminuindo a sua contribuição à medida que o potencial aplicado vai sendo mais catódico, contrariamente ao que ocorre em microelétrodo. Esta observação poderá ter como base a resistência da solução, até porque a contribuição da dupla camada em macroelétrodo termina a tempos mais elevados do que se observa em microelétrodo, variando com o potencial aplicado.

Os parâmetros cinéticos obtidos por ajuste numérico da equação 2.39 às curvas da Fig. 4. 69(c) são apresentados na Tabela 4. 21.

**Tabela 4. 21 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste não linear às representações da contribuição  $j_{3D_{p-li}}$  apresentadas na Fig. 4. 69(c), usando a equação 2.39.**

E / V	$N_0 / \text{cm}^{-2} \times 10^{-2}$	$k_g / \text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} \times 10^{-2}$	$k'_g / \text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} \times 10^{-8}$	A / $\text{s}^{-1}$
-1,60	1,79	1,89	1,58	1,07
-1,70	1,47	2,10	2,48	1,47
-1,80	2,10	2,90	6,80	2,10
-1,90	3,56	3,77	8,85	3,56
-2,00	2,42	4,92	10,7	2,42

É de notar que, apesar de os valores apresentados na Tabela 4. 21 serem referentes a um macroelétrodo, o número de sítios activos, bem como as constantes de crescimento são inferiores aos valores determinados em microelétrodo (valores apresentados na Tabela 4. 15).

Quando o potencial aplicado é mais catódico ocorre mudança do mecanismo de nucleação e crescimento, alterando de  $3D_{p-li}$  para  $2D_{p-li}$ , mantendo-se as contribuições da dupla camada e do processo de redução. Os ajustes numéricos efectuados aos cronoamperogramas da Fig. 4. 45 (a potenciais mais elevados) sugerem isso mesmo. Os valores dos parâmetros e as representações gráficas após ajustes numéricos dos cronoamperogramas da Fig. 4. 45 são apresentados na Tabela 4. 22 e na Fig. 4. 70, respectivamente, onde é possível observar a alteração do modelo  $3D_{p-li}$  para o  $2D_{p-li}$ . Esta mudança também é comprovada pela variação destas duas contribuições com o potencial (representações apresentadas na Fig. 4. 71).

Tabela 4. 22 – Parâmetros dos ajustes com as equações:  $j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$  ou  $j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$  (conforme indicado) realizados aos perfis j-t da Fig. 4. 45 obtidos com macroeléctrodo de GC para os potenciais e tempos de duração indicados.

E / V	modelo	t / s	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	p <sub>3</sub>	p <sub>4</sub>	p <sub>5</sub>	p <sub>6</sub>
-2,30	$j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$	0,88	0.0102 ± 0.0010	269.1 ± 49.7	0.0738 ± 0.0001	0.0359 ± 0.0036	0.0740 ± 0.0026	11.58 ± 0.38
-2,20	$j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$	0,88	0.00481 ± 0.0001	96.78 ± 5.1	0.0766 ± 3.1e-05	0.1500 ± 0.0009	0.0200 ± 0.0004	7.747 ± 0.16
-2,00	$j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$	11	0.00266 ± 0.00011	39.63 ± 2.2	0.0650 ± 9.5e-06	0.1608 ± 7.6e-05	0.0242 ± 1.7e-05	0.00167 ± 3.3e-06
-1,90	$j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$	20	0.00436 ± 7.86e-05	10.39 ± 0.28	0.0577 ± 1.2e-05	0.11425 ± 6.2e-05	0.0220 ± 2.1e-05	0.00027 ± 6.8e-07
-1,80	$j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$	20	0.00352 ± 3.1e-05	6.317 ± 0.087	0.0492 ± 6.5e-06	0.1048 ± 3.5e-05	0.0114 ± 2.1e-05	0.00019 ± 7.1e-07
-1,70	$j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$	20	0.00416 ± 1.3e-05	2.866 ± 0.016	0.0405 ± 5e-06	0.0665 ± 2.8e-05	0.00575 ± 3.1e-05	0.00013 ± 1.2e-06
-1,60	$j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$	20	0.00406 ± 1.4e-05	1.726 ± 0.012	0.0323 ± 8.5e-06	0.0460 ± 5.6e-05	0.00246 ± 1.5e-05	0.00020 ± 3.3e-06

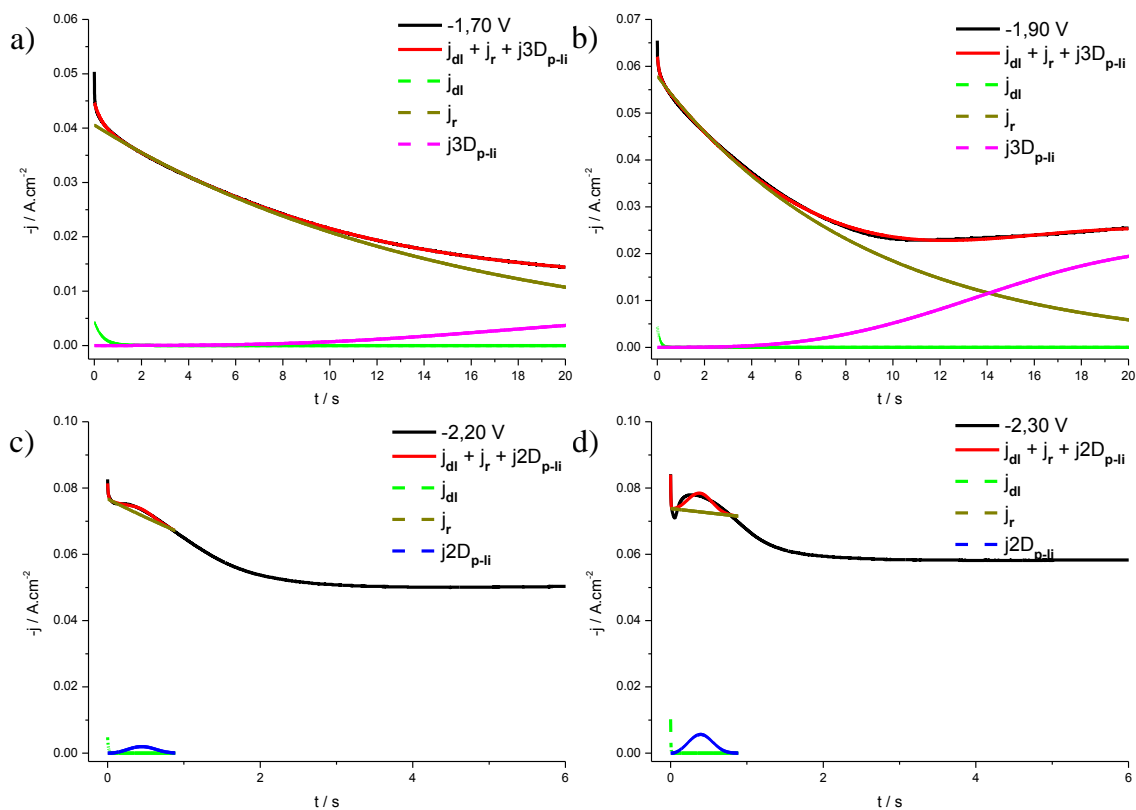


Fig. 4. 70 – Comparação entre os cronoamperogramas obtidos e o transiente teórico após ajuste não linear com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j3D_{p-li}$ : a) -1,70 V; b) -1,90 V e com a equação  $j = j_{dl} + j_r + j2D_{p-li}$ : c) -2,20 V; d) -2,30 V (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 45 com macroeléctrodo de GC).

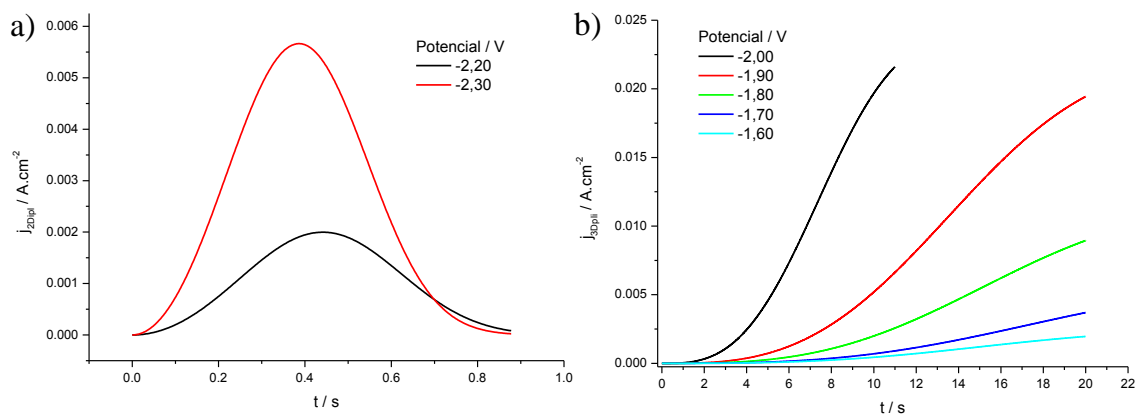


Fig. 4. 71 – Representação das contribuições a)  $j2D_{p-li}$  e b)  $j3D_{p-li}$  usadas nos ajustes teóricos para os potenciais indicados (ajustes dos dados experimentais da Fig. 4. 45, num macroeléctrodo de GC).

Pela análise da Fig. 4. 71 verifica-se que a variação com o potencial da contribuição  $j3D_{p-li}$  aumenta com o valor do potencial aplicado o que é coerente com o esperado, até que sobrepõe a contribuição  $j2D_{p-li}$ , aumentando também com o potencial aplicado. Esta análise sugere que o crescimento 2D ocorre sobre uma camada de depósito já existente.

Os parâmetros cinéticos obtidos por ajuste numérico da equação 2.39 às curvas da Fig. 4. 71(b) são apresentados na Tabela 4. 23.

Tabela 4. 23 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste não linear às representações da contribuição  $j3D_{p-li}$  apresentadas na Fig. 4. 71(b), usando a equação 2.39.

E / V	$N_0 / \text{cm}^{-2} \times 10^{-2}$	$k_g / \text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} \times 10^{-2}$	$k'_g / \text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} \times 10^{-8}$	A / $\text{s}^{-1}$
-1,60	1,53	1,24	0,851	1,53
-1,70	1,06	1,45	1,99	1,06
-1,80	1,21	1,55	3,94	1,21
-1,90	1,43	1,55	7,60	1,43
-2,00	2,77	1,99	8,37	2,77

Os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 4. 23 são muito próximos dos obtidos na Tabela 4. 21, o que reforça a hipótese de que o modelo de nucleação e crescimento envolve dois mecanismos,  $j3D_{p-li}$  e  $j2D_{p-li}$ .

Com este estudo conclui-se que o modelo que melhor se adapta aos dados experimentais obtidos é o que inclui a contribuição da dupla camada, juntamente com o processo de adsorção, provavelmente de espécies de Cr(II), e uma nucleação progressiva, com crescimento 3D (para potenciais mais baixos) e 2D (para potenciais mais elevados) controlados pela incorporação de ad-átomos na periferia dos núcleos em crescimento.

É possível observar núcleos semi-esféricos com aspecto semelhante aos observados na mistura 1 quando se utiliza um único salto de potencial. Na seguinte sequência de figuras (Fig. 4. 72; Fig. 4. 73; Fig. 4. 74) é possível observar-se a diferença do depósito

obtido quando se varia o potencial aplicado utilizando-se compensação ôhmica de 200 Ohm.

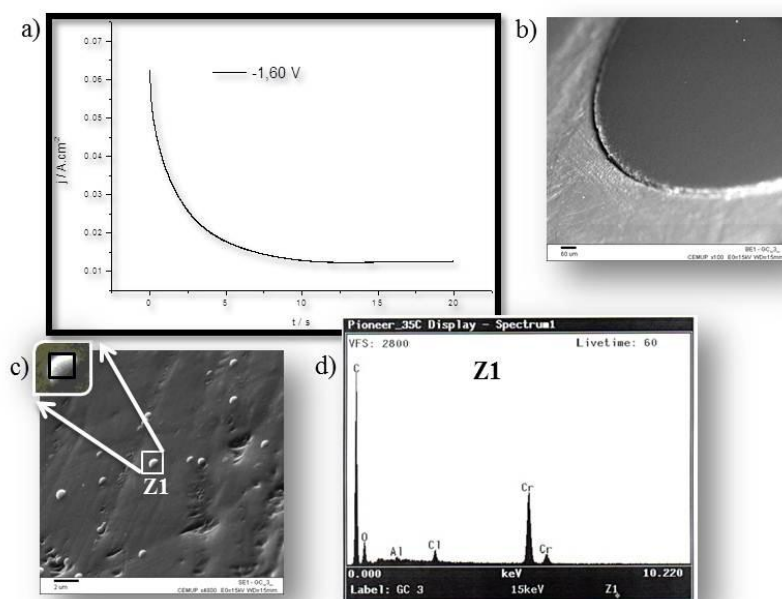


Fig. 4.72 – a) Cronoamperograma obtido com macroelétrodo de GC, potencial -1,70 V durante 20 segundos (IR 200 Ohm) na mistura 2, 40 °C. b) a c) Imagens obtidas por SEM, ampliações: b) 100 ×; c) 5 000 ×. d) Espectros de raio-X da superfície em questão das zona assinalada – zona 1.

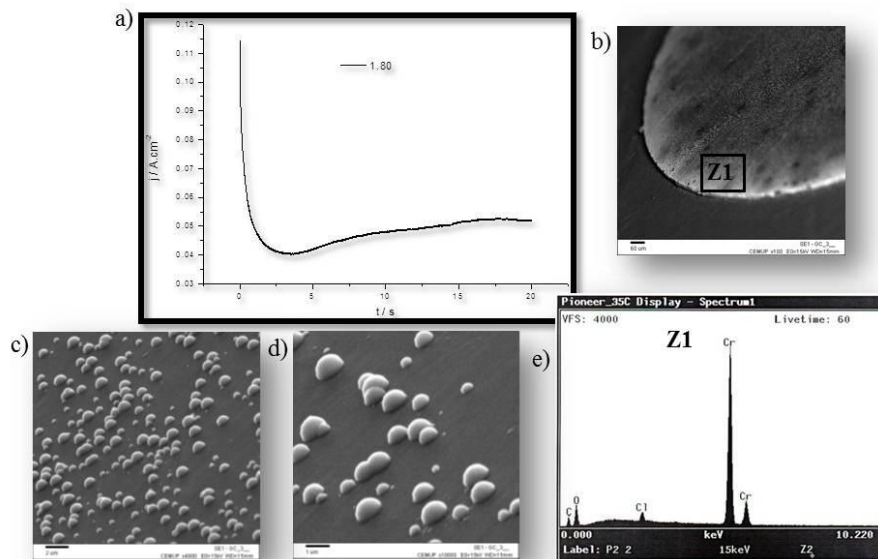
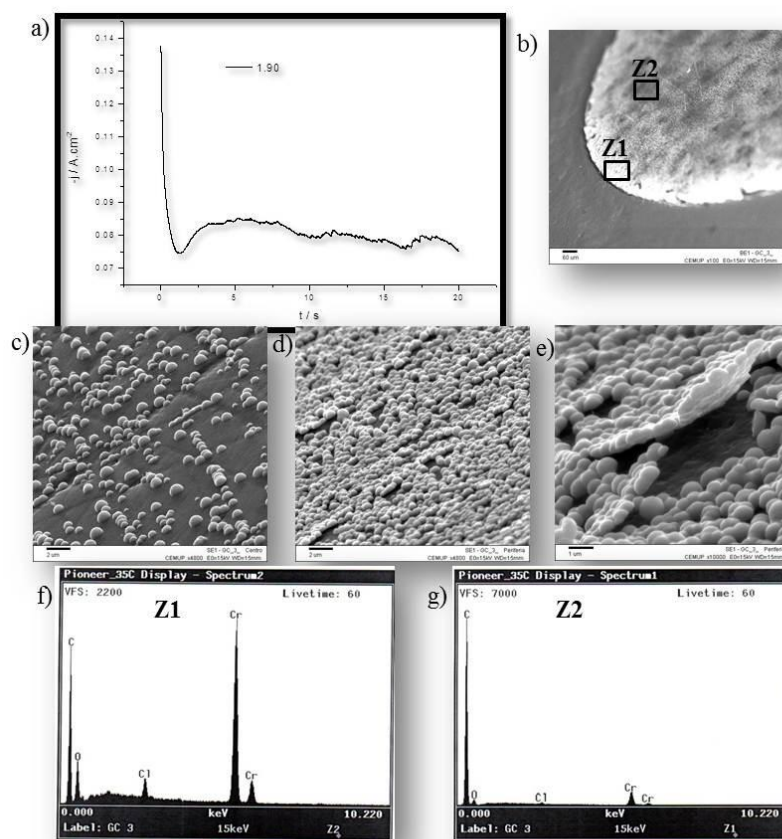


Fig. 4.73 – a) Cronoamperograma obtido com macroelétrodo de GC, potencial -1,80 V durante 20 segundos (IR 200 Ohm) na mistura 2, 40 °C. b) a d) Imagens obtidas por SEM, ampliações: b) 100 ×; c) 5 000 ×. d) 10 000 ×. E) Espectro de raio-X da superfície em questão das zona assinalada – zona 1.





**Fig. 4. 74 – a)** Cronoamperograma obtido com macroelétrodo de GC, potencial -1,90 V durante 20 segundos (IR 200 Ohm) na mistura 2, 40 °C. **b) a e)** Imagens obtidas por SEM, ampliações: **b)** 100 ×; **c) e d)** 5 000 ×; **e)** 10 000 ×. Espectros de raio-X da superfície em questão das zonas assinaladas: **f)** zona 1; **g)** zona 2.

Pelas imagens anteriores verifica-se que o depósito obtido através da mistura 2 apresenta núcleos semi-esféricos, sendo o resultado deste depósito muito diferente do obtido com a mistura 1, onde é possível observar juntamente com aglomerados de núcleos semi-esféricos, a formação de flocos. As imagens sugerem que o depósito se faz a partir do crescimento de núcleos semi-esféricos.

Verifica-se que apesar de ao potencial de -1,60 V não se observar praticamente indícios de nucleação pela visualização do cronoamperograma, ela ocorre e é visível pela imagens apresentadas na Fig. 4. 72(c). À medida que se aumenta o potencial aplicado o número de núcleos formados é maior e estes atingem o seu tamanho máximo mais rapidamente (não são visualizados núcleos em crescimento ao potencial de -1,90 V). É possível observar igualmente a formação de novos núcleos (mais pequenos) ao mesmo tempo que outros já se encontram totalmente formados. Esta observação suporta a hipótese de que o fenómeno da nucleação é progressivo, e que de facto ocorre um crescimento 3D, como se concluiu no estudo dos ajustes não lineares dos cronoamperogramas, tanto em micro como em macroelétrodos.

Comparando a Fig. 4. 74 (dados obtidos com compensação óhmica de 200  $\Omega$ ) com a Fig. 4. 75 (dados obtidos sem utilização de compensação óhmica) observa-se que a compensação óhmica provoca a formação de maior número de núcleos e um crescimento destes mais acelerado, como seria de esperar, pois o potencial efectivo sentido pelo eléctrodo é mais negativo.

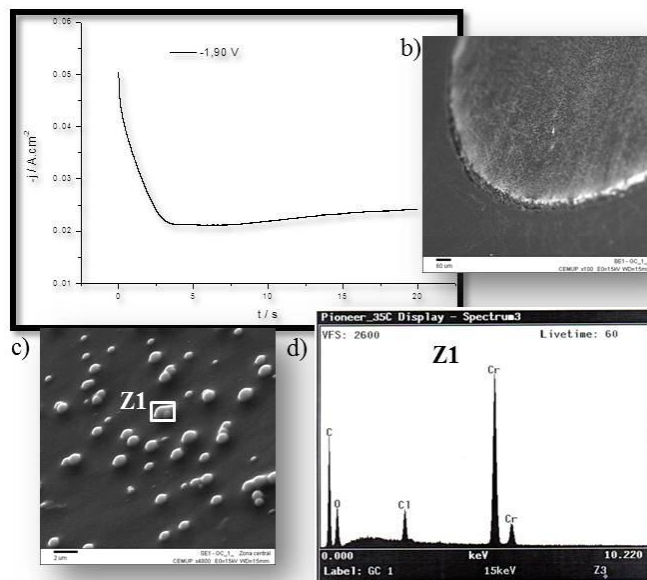


Fig. 4. 75 – a) Cronoamperograma obtido com macroeléctrodo de GC, potencial  $-1,90\text{ V}$  durante 20 segundos (sem IR) na mistura 2,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . b) a c) Imagens obtidas por SEM, ampliações: b)  $100\times$ ; c)  $5\,000\times$ . Espectro de raio-X da superfície em questão da zona assinalada: d) zona 1.

As imagens SEM obtidas após os cronoamperogramas da Fig. 4. 45 são apresentadas na Fig. 4. 76.

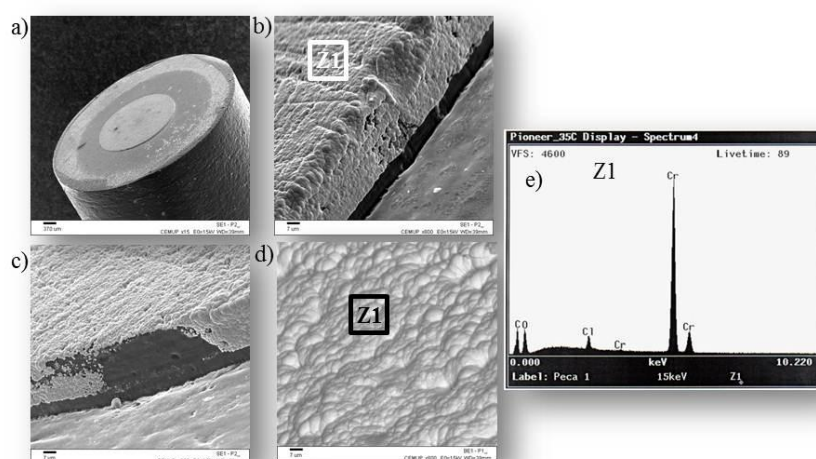
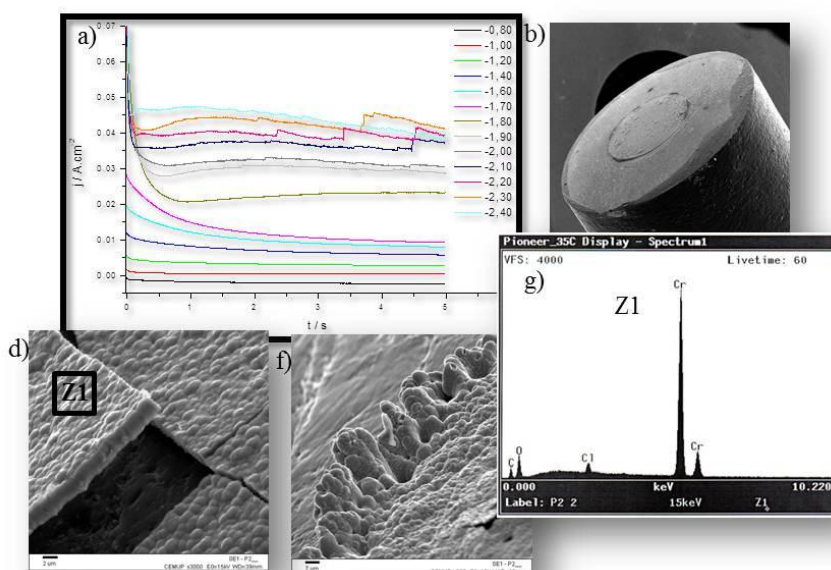


Fig. 4. 76 – Imagens obtidas por SEM para o macroeléctrodo de GC após os cronoamperogramas da Fig. 4. 45, ampliações: a)  $15\times$ ; b) a d)  $1000\times$ , para a mistura 2 a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . e) Espectros de raio-X da superfície em questão da zona 1.

Pelas imagens da Fig. 4. 76 observa-se que utilizando-se a mistura 2 o depósito obtido, sem o uso de compensação ôhmica, apresenta um aspecto brilhante, sem fissuras e uniforme, formando um filme que cobre a superfície do eléctrodo. Existem pequenas quantidades relativas de oxigénio e cloro, que serão mais provavelmente o resultado de resíduos do líquido iónico usado. Este resultado é ligeiramente diferente daquele que se obtém quando se utiliza compensação ôhmica aquando do registo dos cronoamperogramas, como se mostra na Fig. 4. 77.



**Fig. 4. 77 – a) Cronoamperogramas sucessivos obtidos com macro GC para a mistura 2 utilizando compensação ôhmica de 200 Ohm a 40 °C durante 5 segundos aumentando o potencial aplicado e respectivas imagens SEM. Ampliações: b) 15 ×; c) 100 ×; d) e e) 800 ×; f) 3000 ×. g) Espectros de raio-X da superfície em questão da zona 1.**

Na Fig. 4. 77 verifica-se que a utilização de compensação ôhmica provoca o surgimento de fissuras bem como a sobreposição de núcleos mais acentuada na periferia da superfície do eléctrodo, pois o potencial é demasiado elevado levando à formação de dendrites e possivelmente à libertação de  $H_2$ . Para evitar tal fenómeno é conveniente a utilização de potenciais mais baixos. De qualquer modo verifica-se que a morfologia do depósito permanece a mesma.

Este estudo suporta a hipótese proposta no ponto 4.2.1 no qual se sugere a ocorrência de um processo de adsorção de espécies de Cr(III) e/ou Cr(II) em menor extensão, assim como de um processo de deposição de crómio metálico, através de um mecanismo de nucleação progressivo com crescimento 3D e controlado pela incorporação de adátomos na periferia dos núcleos em crescimento. É evidente que neste líquido não se forma o complexo estável de Cr(II). Este estudo reforça ainda a hipótese de que os núcleos

semi-esféricos observados na mistura 1 resultam da redução de um complexo inicial diferente do que dá origem à morfologia em forma de flocos e cujo mecanismo de deposição é igual ao que ocorre na mistura 2 aquando da formação dos núcleos semi-esféricos.

Em ambas as misturas existem dois mecanismos concorrentes, sendo a extensão de cada um deles dependente do complexo inicial que se encontra presente em maior predominância.

### 4.3. Mistura 3 – 1:2 (ChCl:Cr) + x % H<sub>2</sub>O

#### 4.3.1. Voltametria cíclica

As duas misturas estudadas anteriormente são constituídas por razões molares de cloreto de colina e cloreto de crômio (III) hexahidratado diferentes, além da adição de 20 % (percentagem em massa) de água na mistura 2 (o que origina misturas com valores muito diferentes de condutividade). Foram realizados ensaios complementares de modo a avaliar a influência da água adicionada à solução. Este estudo foi realizado de duas formas distintas, uma em que a água é adicionada à mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) preparada previamente, e outra em que uma percentagem de água é adicionada na fase de preparação da mistura a qual se passa a designar por mistura 3 (1:2 ChCl:Cr + x % H<sub>2</sub>O).

Inicialmente começou-se por fazer variar a condutividade da mistura 1 (por adição de água ultra-pura à mistura preparada previamente). O aumento da condutividade do líquido reflecte o aumento da quantidade de água adicionada.

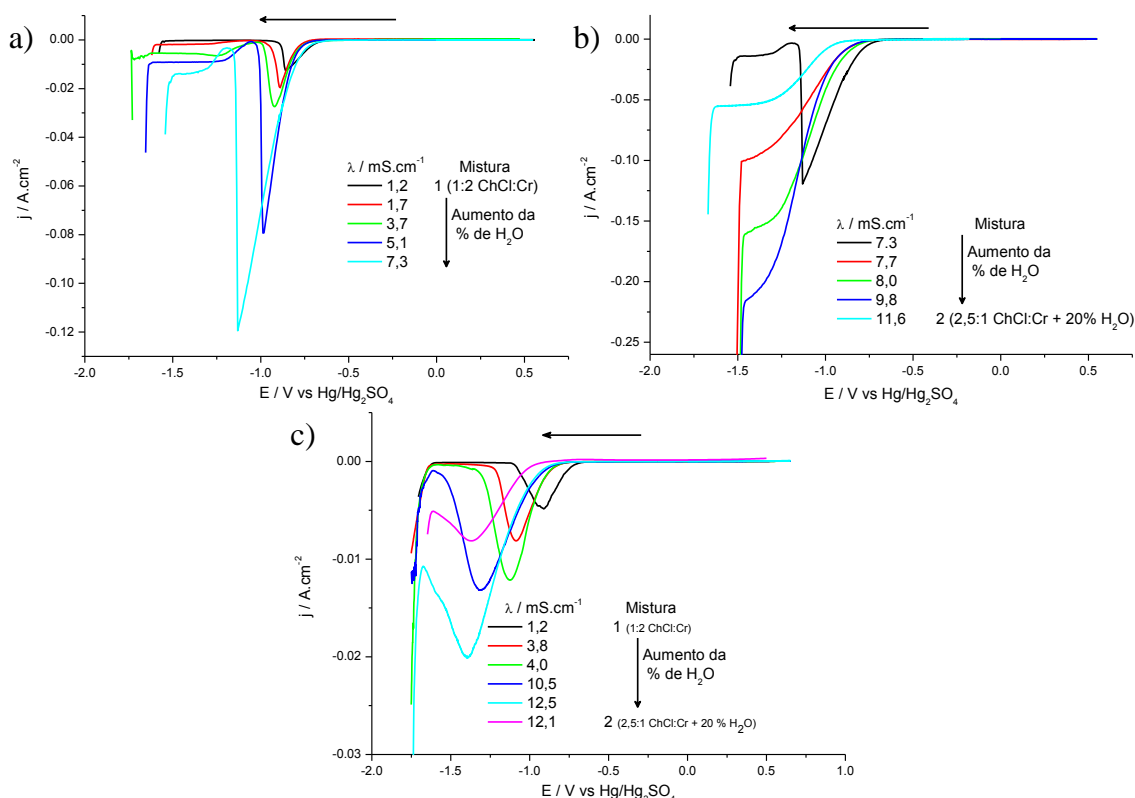


Fig. 4. 78 – Perfil de redução varrendo o potencial no sentido negativo para uma série de misturas, tendo como base a razão molar da mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) aumentando a quantidade de água adicionada ( $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) usando a) e b) microeléctrodos; c) macroeléctrodos de GC.

A análise dos resultados apresentados na Fig. 4. 78(a,b) mostra que, aumentando a quantidade de água, o pico de redução sofre um aumento acentuado na intensidade de

corrente. Esta permanece muito baixa num intervalo de potencial que também é dependente da quantidade de água, indicando que o que origina a “passivação” da superfície deixa de se formar ou a extensão da sua formação não é tão elevada, quando a condutividade é maior. A diminuição desta camada de “passivação” leva a um aumento da intensidade de corrente e à formação de um patamar antes do início da libertação de hidrogénio, que tem tendência para ocorrer a um potencial menos negativo com o aumento da quantidade de água. Esta observação é indicativa de que à medida que se aumenta a condutividade do líquido existe um aumento do número de moléculas de água livre. A intensidade de corrente do patamar aumenta com a quantidade de água adicionada, por contraste, no ensaio com condutividade  $9,8 \text{ mS.cm}^{-1}$  a corrente começa a subir a um potencial mais negativo, não se observado qualquer pico de redução ou a formação da camada de “passivação” e a corrente atinge valores muito mais elevados pouco antes do início da libertação de hidrogénio. É óbvio que, com a presença de maior percentagem de água, ocorre uma mudança do processo de redução seja devido às espécies iniciais serem diferentes ou devido à alteração do mecanismo segundo o qual o processo de redução ocorre.

A realização de ensaios similares nas mesmas condições mas utilizando um macroeléctrodo de GC (Fig. 4. 78(c)) mostra que a tendência observada na evolução dos perfis de redução varrendo o potencial no sentido catódico é a mesma. O aumento da quantidade de água adicionada à mistura 1 desloca a subida da intensidade de corrente e o pico de redução para valores mais negativos. Este pico é seguido de um intervalo de potencial onde a corrente é muito baixa, sendo a amplitude deste intervalo dependente da quantidade de água presente no líquido. A partir da solução com condutividade de  $10,5 \text{ mS.cm}^{-1}$  deixa de ser observada a “passivação” da superfície.

Comparando o resultado da mistura com condutividade de  $12,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ , em macroeléctrodos e  $7,7 \text{ mS.cm}^{-1}$  (e superiores) em microeléctrodos, com o resultado obtido para a mistura 2 (razão molar 2,5:1  $\text{ChCl:Cr}$  + 20 %  $\text{H}_2\text{O}$  e com uma condutividade de  $11,6 \text{ mS.cm}^{-1}$ ), observa-se que os perfis de redução são idênticos embora, para a mistura 2, o aumento das intensidades de corrente se inicie a potenciais ainda mais negativos atingindo correntes bastante mais baixas. Na Tabela 4. 24 encontram-se os valores dos potenciais de meia-onda obtidos em microeléctrodos com condutividades iguais ou superiores a  $7,7 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Estes valores foram calculados utilizando-se as equações 2.11 e 2.13.

Tabela 4. 24 – Potenciais de meia-onda obtidos para condutividades indicadas a partir da Fig. 4. 78(b) (microeléctrodo de GC).

Condutividades / $\text{mS.cm}^{-1}$	$E_{1/2}$ / V
7,7	-1,10
8,0	-1,10
9,8	-1,14
11,6 (mistura2)	-1,12

Surpreendentemente os potenciais de meia-onda apresentados na Tabela 4. 24 para as misturas com condutividades iguais ou superiores a  $7,7 \text{ mS.cm}^{-1}$  são muito próximos do potencial de meia-onda obtido para a mistura 2. O mesmo ocorre para os potenciais de pico obtidos em macroeléctrodos para a mistura com condutividade  $12,5 \text{ mS.cm}^{-1}$  cujo  $E_{pc}$  é igual a  $-1,40 \text{ V}$ , enquanto o valor de  $E_{pc}$  obtido para a mistura 2 é de  $-1,37 \text{ V}$ , sugerindo que processos semelhantes estão a ocorrer em ambas as misturas.

A intensidade de corrente mais baixa obtida para a mistura 2 pode ser devida às moléculas de água estarem coordenadas de forma diferente, havendo na mistura 2,5:1 menor quantidade de água livre apesar da adição de 20 % de água. Esta suposição leva à sugestão de que a adição de água por si só não é suficiente para que se atinja igualdade relativamente aos complexos inicialmente formados.

Observando os perfis de retorno da voltametria cíclica em microeléctrodos e que se encontram representados na Fig. 4. 79, verifica-se a ocorrência de dois processos de redução distintos que aumentam de intensidade à medida que se aumenta a quantidade de água adicionada à mistura 1. Comportamento semelhante foi observado aquando das medições com a mistura 2.

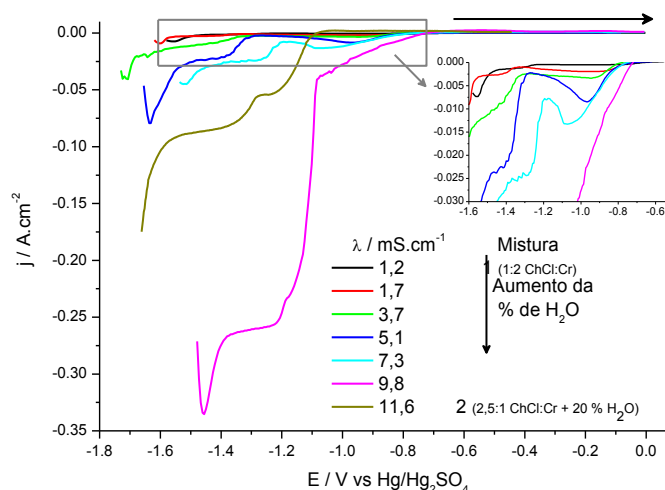


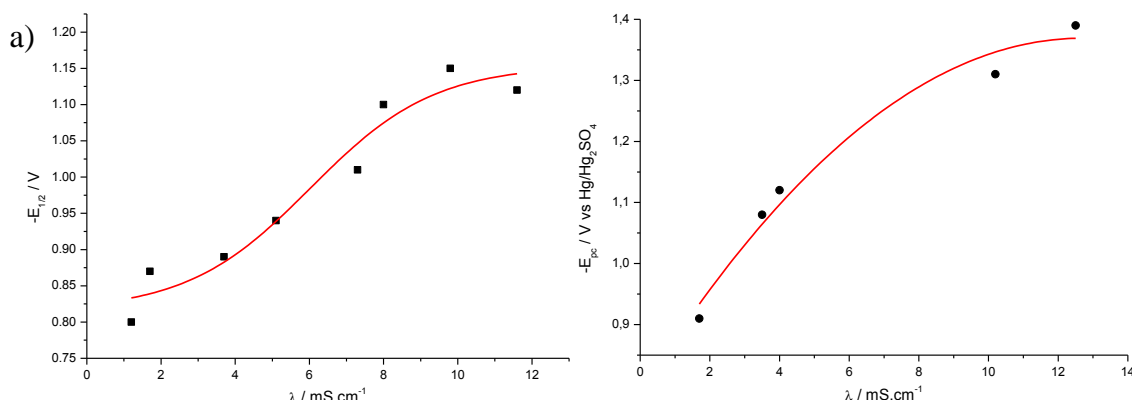
Fig. 4. 79 – Perfil de redução varrendo o potencial no sentido positivo para uma série de misturas, tendo como base a razão molar da mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) aumentando a quantidade de água adicionada ( $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 60 \text{ °C}$ ) usando microeléctrodos.

O processo menos catódico sofre deslocação para potenciais mais negativos à medida que se aumenta a condutividade da mistura 1, deixando de se observar a camada de

“passivação”. Surpreendentemente os potenciais de meia-onda (obtidos com macroeléctrodo) da mistura com condutividade  $9,8 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $E_{1/2(1)} = 1,21 \text{ V}$  e  $E_{1/2(2)} = -1,11 \text{ V}$ ) aproximam-se dos valores obtidos com a mistura 2 ( $E_{1/2(1)} = 1,32 \text{ V}$  e  $E_{1/2(2)} = -1,15 \text{ V}$ ). Esta observação sugere que a presença de maior quantidade de água na mistura 1 impede que ocorra a reacção de formação do precipitado insolúvel de Cr(II) na superfície do eléctrodo. Se a formação deste produto for lenta, o deslocamento dos potenciais de redução de Cr(III) a Cr(II) para potenciais mais negativos e próximos da redução de iões de Cr(II) a Cr(0) impedirá que a formação do precipitado se dê em extensão significativa, sendo então o passo limitante (proposto no ponto 4.1.1. e que envolve iões de Cr(II)) a formação deste composto “passivante”.

Aparentemente a adição de água à mistura 1 dá origem a um comportamento electroquímico que se vai aproximando do obtido com a mistura 2, apesar das diferenças entre as razões molares dos constituintes das misturas.

Seguindo um estudo de Korshunov et al.<sup>[6]</sup> calcularam-se os potenciais de meia-onda com base na equação 2.13, considerando  $n = 1$  (correspondente ao passo de redução de Cr(III) a Cr(II)), para os resultados obtidos em microeléctrodos, representando-se estes potenciais em função da condutividade do líquido utilizando-se os resultados da Fig. 4. 78(a,b), como se mostra na Fig. 4. 80(a). No estudo similar aplicado aos resultados obtidos com macroeléctrodos (Fig. 4. 78(c)) utilizaram-se os potenciais de pico de redução, pois para os picos mais catódicos poderão estar envolvidos mais do um electrão, podendo o cálculo de  $E_{1/2}$  conter um erro razoável. A representação dos potenciais de pico catódicos em função da condutividade da mistura é apresentada na Fig. 4. 80(b).



**Fig. 4. 80 – (a) Representação dos potenciais de meia-onda catódicos em função da condutividade da mistura 1 em microeléctrodos (resultados referentes à Fig. 4. 78(a,b)); (b) representação dos potenciais de pico catódicos em função da condutividade da mistura 1 em macroeléctrodos (resultados referentes à Fig. 4. 78(c)).**

A representação da Fig. 4. 80(a) indica que a partir da condutividade  $7,7 \text{ mS.cm}^{-1}$  o potencial de meia-onda quase não varia com a condutividade. Para condutividades



superiores a  $7,7 \text{ mS.cm}^{-1}$ , e considerando microeléctrodos, a quantidade de água afecta muito pouco o potencial de meia-onda do processo de redução de Cr(III) a Cr(II), quando esta   adicionada   mistura já preparada previamente. No caso dos macroeléctrodos o valor de condutividade a partir do qual não ocorre grande alteração do potencial de pico, para a mesma velocidade,   aproximadamente  $10 \text{ mS.cm}^{-1}$  o que poderá ocorrer como consequência do efeito da queda  hmica.

Tendo como base a evolução dos voltamogramas observada com a adição de água   mistura 1 previamente preparada, estudou-se a evolução do comportamento voltamétrico utilizando várias percentagens de água adicionada na fase de síntese do líquido (misturas 3). Uma vez que as misturas 1 e 2 possuem diferentes razões molares dos constituintes, apresentam-se na Tabela 4. 25 as proporções relativas de  $\text{H}_2\text{O/Cr}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O/Cl}^-$  e  $\text{Cl}^-/\text{Cr}^{3+}$  para todas as misturas utilizadas.

**Tabela 4. 25 – Proporções relativas de  $\text{H}_2\text{O/Cr}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O/Cl}^-$  e  $\text{Cl}^-/\text{Cr}^{3+}$  nas misturas estudadas**

<b>Mistura (ChCl:Cr) + x % <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{H}_2\text{O/Cr}^{3+}</math></b>	<b><math>\text{H}_2\text{O/Cl}^-</math></b>	<b><math>\text{Cl}^-/\text{Cr}^{3+}</math></b>
<b>1 (1:2)</b>	6,00	1,71	3,50
<b>3 (1:2) + 5</b>	6,94	1,98	3,50
<b>3 (1:2) + 10</b>	7,87	2,25	3,50
<b>3 (1:2) + 15</b>	8,81	2,52	3,50
<b>3 (1:2) + 20</b>	9,73	2,78	3,50
<b>3 (1:2) + 30</b>	11,61	3,32	3,50
<b>3 (1:2) + 35</b>	12,54	3,58	3,50
<b>2 (2,5:1) + 20</b>	12,91	2,33	5,54

Na Fig. 4. 81 são apresentados os voltamogramas cíclicos considerando diferentes limites negativos de potencial.

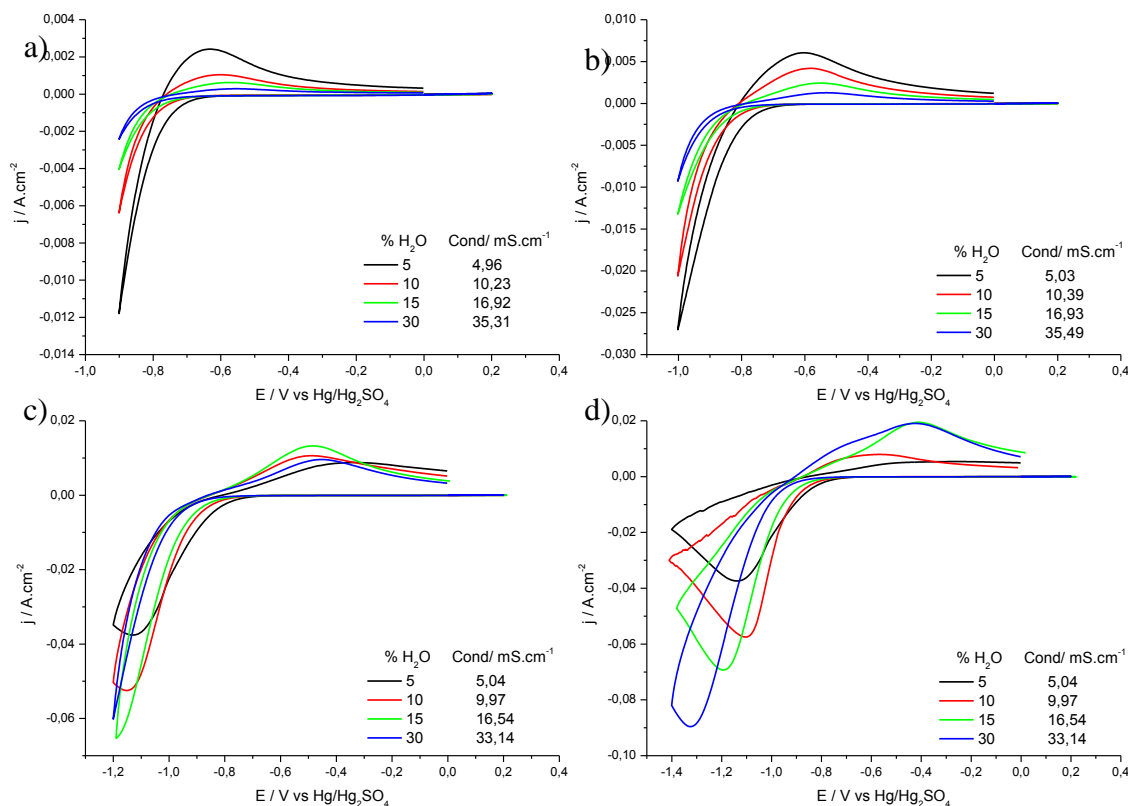
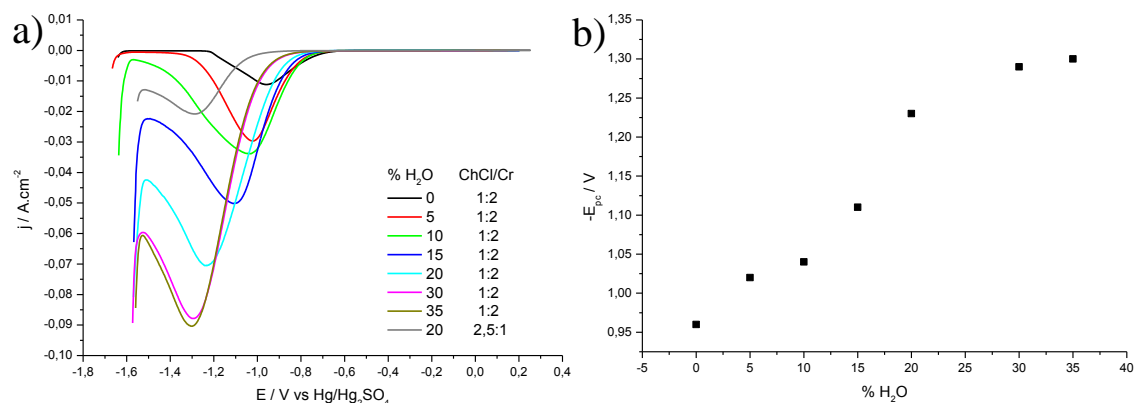


Fig. 4. 81 – Voltamogramas cíclicos usando macroelctrodos, obtidos para a mistura 3 na presença de várias percentagens de água: 5, 10, 15 e 30 % considerando diferentes potenciais limite negativos: a) -0,90 V; b) -1,00 V; c) -1,20 V e d) -1,40 V ( $v=20 mV.s^{-1}$ ,  $T=60 ^\circ C$ ).

Pela análise da Fig. 4. 81 conclui-se que, à semelhança do que foi observado na Fig. 4. 78, o aumento da percentagem de água presente na mistura 3 provoca um deslocamento do início da redução assim como do potencial de pico catódico para valores mais negativos, observando-se igualmente um aumento da densidade de pico à medida que se aumenta a percentagem de água, quando o potencial limite negativo ultrapassa o potencial de pico de redução para todas as percentagens de água consideradas, como se mostra na Fig. 4. 81(d). Para os restantes ensaios tal não se verifica pois a redução começa a um potencial mais negativo à medida que se aumenta a percentagem de água, sendo esta reacção menos extensa.

Como se pode observar na Fig. 4. 82, na ausência de água, a redução inicial ocorre a um potencial menos catódico, como se observou na Fig. 4. 78(c) (utilizando também macroelctrodo de GC). Apesar do pico de redução na mistura 2 se iniciar a um potencial mais negativo, o seu potencial de pico coincide com o potencial de pico da mistura 3 com 30 e 35 % de água adicionada (Fig. 4. 82), sugerindo novamente que ocorrem os mesmos processos em ambas as misturas. Tendo em conta as enormes diferenças de condutividade

e de densidade de corrente entre as misturas 3 e a mistura 2, poderá sugerir-se que nas primeiras existe maior quantidade de moléculas de água livres (não coordenadas) e que a diferença dos resultados entre a mistura 1 e 2 não reside apenas na condutividade do líquido e que as razões molares entre cloreto de colina e cloreto de cromo (III) hexahidratado também contribuem para as diferenças obtidas, possivelmente aos complexos inicialmente formados.



**Fig. 4. 82 – (a) Perfil de redução varrendo o potencial no sentido negativo para um série de misturas, tendo como base a razão molar da mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) aumentando a quantidade de água adicionada na fase de preparação do líquido ( $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ ;  $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) usando um macroeléctrodo de GC; (b) representação dos potenciais de pico catódicos em função da percentagem de água adicionada à mistura 1:2 (ChCl:Cr).**

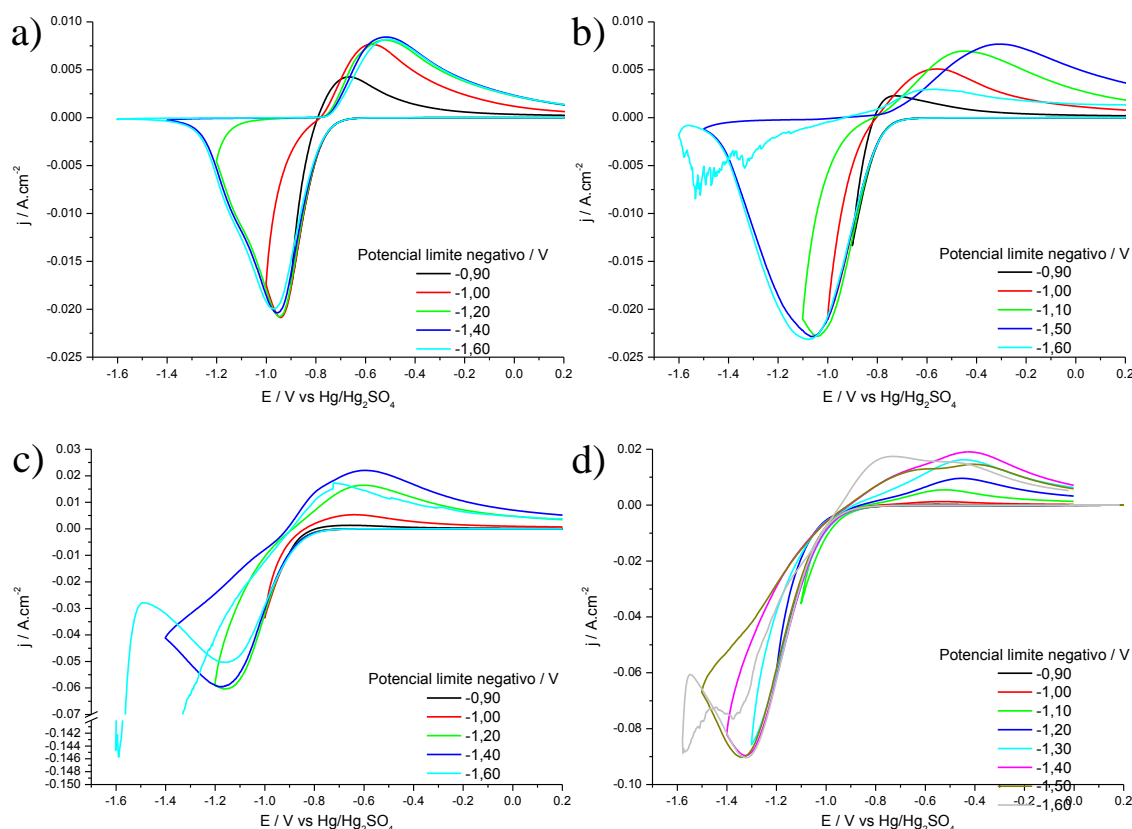
Os valores de condutividade e de compensação óhmica utilizada em cada mistura encontram-se na Tabela 4. 26.

**Tabela 4. 26 – Valores de condutividade e compensação óhmica utilizada em cada mistura.**

% H <sub>2</sub> O	ChCl/Cr (razão molar)	Condutividade mS.cm <sup>-1</sup>	IR / $\Omega$
0	1:2	1,35	1000
5	1:2	4,21	400
10	1:2	9,14	300
15	1:2	16,25	150
20	1:2	19,63	100
30	1:2	34,72	50
35	1:2	40,75	30
20	2,5:1	9,10	300

Comparando os voltamogramas cíclicos obtidos com as misturas 3 com os obtidos com a mistura 2 (Fig. 4. 82) observa-se que com a mistura 2 existe um deslocamento dos potenciais para valores mais negativos, o que sugere que quando o limite catódico é pouco negativo o produto da reacção é oxidado reversivelmente. Aumentando o limite catódico (Fig. 4. 81 e Fig. 4. 83) e para a menor quantidade de água verifica-se a formação de um pico de redução formando um produto cuja oxidação ocorre a um potencial consideravelmente menos negativo. Este comportamento é idêntico ao observado para a mistura 1 sugerindo que ocorre uma alteração do produto formado antes e após o pico de

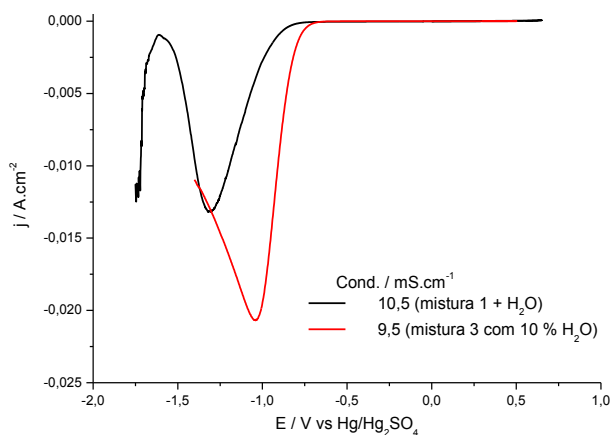
redução. O progressivo aumento do limite negativo conduz, para esta mistura, ao aparecimento da camada “passiva”. A redução ocorre progressivamente em maior extensão com o aumento da quantidade de água e com o deslocamento do potencial, não se observando a formação da camada “passiva” e a oxidação apresenta (para o máximo de percentagem de água adicionada – 30 %) dois picos distintos, surgindo um novo pico a um potencial mais negativo que para o líquido com menos percentagem de água. Esta observação sugere que o pico de oxidação quando o limite do potencial é menos negativo (-0,90 V) é correspondente à oxidação de um produto de Cr(II) solúvel. Para os limites de potencial intermédios o pico de oxidação ao potencial mais positivo será possivelmente devido à oxidação de um produto de Cr(II) insolúvel (possivelmente o mesmo que provoca a “passivação” da superfície) ou a oxidação de uma espécie diferente da que é formada no limite menos negativo. O terceiro pico de oxidação ao potencial mais negativo apenas é visível quando é utilizada uma maior percentagem de água adicionada ( $\% \text{H}_2\text{O} \geq 15 \%$ ) e quando é atingido o potencial de -1,40 V (Fig. 4. 83(c,d)).



**Fig. 4. 83** – Voltamogramas cíclicos considerando diferentes potenciais limite negativos para a mistura: mistura 3 com 5 %  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda \cong 4,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ ); b) mistura 3 com 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda \cong 9,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ ); c) mistura 3 com 15 %  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda = 16,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) e d) mistura 3 com 30 %  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda = 34,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ ), usando macroelétrodos ( $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ\text{C}$ ).

Verifica-se que, mesmo para a menor percentagem de água a condutividade do líquido aumenta grandemente, de  $1,20 \text{ mS.cm}^{-1}$  (mistura 1 sem adição de água) para  $4,5 \text{ mS.cm}^{-1}$  para a mistura com percentagem de água de 5 %. Para uma percentagem de 20 % este valor de condutividade é bastante superior ( $\cong 20 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) ao que se obtém para a mistura 2 ( $\cong 10 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) que possui a mesma percentagem de água adicionada. A diferença das razões molares dos constituintes, de 2,5:1 ( $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para a mistura 2 e de 1:2 ( $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para as outras misturas, não deverá ser por si só suficiente para tal disparidade na condutividade das misturas, pelo que a forma como a água se encontra coordenada também deverá ser diferente, podendo estar mais coordenada na mistura 2 o que faz com que a condutividade deste líquido seja menor. Esta hipótese vai de encontro à proposta sugerida na qual a presença da água faz deslocar os equilíbrios 1.16 e 1.19 no sentido da formação dos produtos, formando-se maior quantidade dos complexos  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  e  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

Observam-se diferenças consideráveis quando se compara o potencial de pico catódico do voltamogramas obtido na Fig. 4. 78(c) com condutividade  $10,5 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $E_{p/2} = -1,31 \text{ V}$ ), no qual a adição de água é feita depois da mistura 1 ser preparada, com o obtido na Fig. 4. 81(c,d) com condutividade próxima ( $E_{p/2} = -1,04 \text{ V}$ ), em que a adição de água é feita na fase de preparação desta mistura 3, como se mostra na Fig. 4. 84.



**Fig. 4. 84 – Comparação entre o perfil de redução obtido quando a água é adicionada após à mistura 1 previamente preparada (preto) e o perfil de redução obtido quando a água é adicionada na fase de preparação da mistura 3 (vermelho).**

Estes resultados mostram que, dependendo da fase de preparação do líquido iónico em que a água é adicionada, os voltamogramas cíclicos apresentam comportamento distinto, não se podendo comparar directamente os dados de misturas preparadas de modo diferente mesmo que tenham condutividades semelhantes. Isto sugere que os complexos que se formam aquando da preparação do líquido são diferentes, ou os equilíbrios entre os

complexos presentes em solução poderão demorar a ser atingidos quando se adiciona água à mistura já preparada.

As diferenças da morfologia e composição do depósito obtido para a mistura 3 com a adição de 5% H<sub>2</sub>O é visível na Fig. 4. 85. O depósito foi crescido ao potencial de -1,65 V durante 60 minutos e revela que o depósito torna-se mais “esfarrapado” à medida que a quantidade de água vai aumentando, observando-se menos flocos no depósito à medida que se forma maior quantidade de núcleos semi-esféricos (Fig. 4. 85(b,c)). A composição do depósito evolui no sentido da presença de maior quantidade relativa de crómio em detrimento do oxigénio e do cloro, elemento este que permanece em menor quantidade.

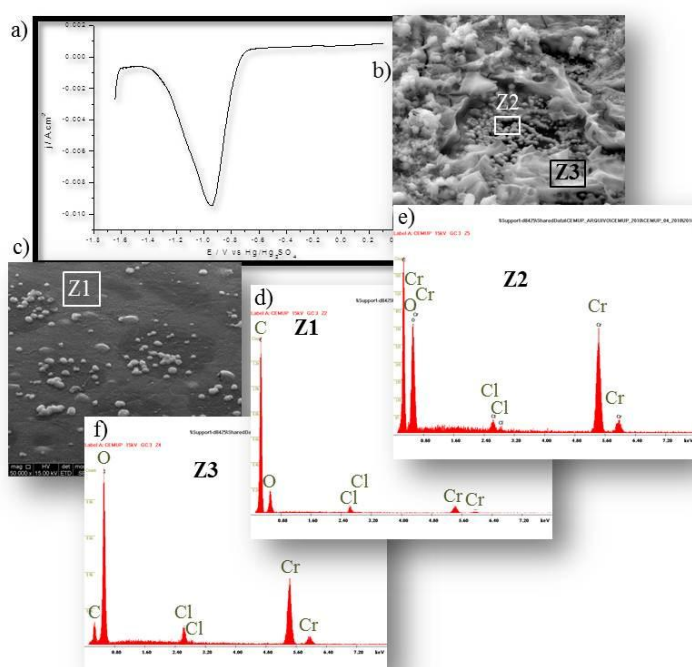


Fig. 4. 85 – a) Voltamograma registado antes do crescimento do depósito para a mistura 3 + 5 % H<sub>2</sub>O ( $\lambda = 2,5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ \text{C}$ ;  $t = 60 \text{ minutos}$ ) a uma velocidade de varrimento de  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; b) e c) Imagens SEM do depósito obtido, com ampliações de: b)  $10\,000\times$ ; c)  $50\,000\times$ ; d) a f) Microanálise das zonas assinaladas: d) zona 1; e) zona 2; f) zona 3.

Da análise da Fig. 4. 85 pode concluir-se que se formam dois tipos de morfologia do depósito, uma que se assemelha aos flocos obtidos com a mistura 1 (Fig. 4. 85(b)) e outra constituída por núcleos semelhantes aos obtidos com a mistura 2 (Fig. 4. 85(c, b)). É de notar que estes núcleos são em muito maior quantidade relativamente aos observados na mistura 1 (Fig. 4. 31). A microanálise da zona 1 (Fig. 4. 85(d)) revela quantidades relativas de cloro e crómio semelhantes, resultado este que difere bastante das restantes zonas analisadas. As zonas 2 (que se refere a uma zona de núcleos que apresenta uma espécie de película transparente) e 3 (que corresponde à zona de flocos) (Fig. 4. 85(f)), apresentam

menos quantidade de cloro relativamente ao crómio e a zona 2, que corresponde aos núcleos observados, apresenta ainda maior quantidade de crómio relativamente ao oxigénio. Assim, possivelmente o depósito em forma de flocos não corresponderá a depósito de crómio metálico, contrariamente aos núcleos que correspondem a Cr(0), apesar de apresentar sempre pequenas quantidades de cloro e oxigénio, como já foi comprovado pela análise do depósito obtido com a mistura 2.

Comparando a morfologia dos depósitos obtidos quando ao líquido constituído pela razão molar 1:2 (ChCl:Cr) é adicionada água com a morfologia obtida com a mistura 2 (2,5:1 ChCl:Cr + 20 % H<sub>2</sub>O) observa-se que existe uma tendência da morfologia do primeiro se aproximar do segundo, observado-se a formação de maior quantidade de núcleos quando é adicionada água à mistura 1.

Deste modo poderá sugerir-se que as diferenças entre as duas misturas 1 e 2 residem essencialmente na deslocação do equilíbrio representado pela equação 1.19, no sentido da formação inicial do complexo [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>], quando estamos perante a ausência de água ou do complexo [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, quando à mistura é adicionada água. A adição da maior percentagem de água (utilizada neste trabalho) à mistura 1 não é no entanto suficiente para se atingir exactamente o mesmo estado existente na mistura 2.

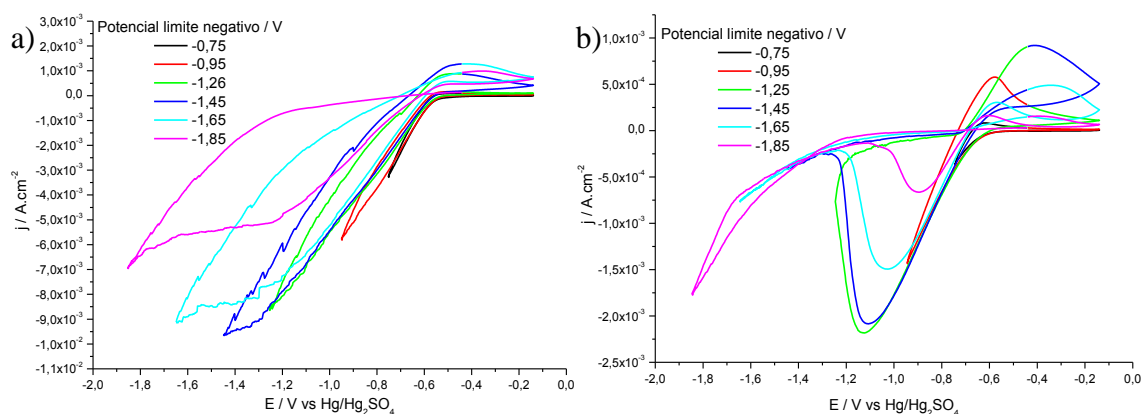
## Bibliografia

1. Eugénio, S., C.M. Rangel, R. Vilar, S. Quaresma, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10347-10352
2. Abbott, A.P., G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, *Chemistry – A European Journal* 10 (2004) 3769-3774
3. Bard, A.J., Faulkner, Larry R., *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 2nd ed., Vol. 2001, Wiley & Sons: New York.
4. Eugénio, S., C.M. Rangel, R. Vilar, A.M. Botelho do Rego, *Thin Solid Films* 519 (2011) 1845-1850
5. Cotarta, A., J. Bouteillon, J.C. Poignet, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 651-658
6. Korshunov, V.N., L.N. Vykhodtseva, V.A. Safonov, *Russian Journal of Electrochemistry* 40 (2004) 466-469
7. Survilienė, S., O. Nivinskienė, A. Češunienė, A. Selskis, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 649-654
8. Song, Y.B., D.T. Chin, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 349-356
9. Survilienė, S., S. Eugénio, R. Vilar, *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) 107-114
10. Brett, A.M.O., Brett, Christopher M. A., *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Vol. 1996, Livraria Almedina: Coimbra.
11. Miranda-Hernandez, M., I. Gonzalez, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) C220-C228
12. Philipp, R., U. Retter, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1581-1585
13. Milchev, A., T. Zapryanova, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2926-2933
14. Milchev, A., T. Zapryanova, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4916-4921
15. Zapryanova, T., A. Hrussanova, A. Milchev, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600 (2007) 311-317
16. Palomar-Pardavé, M., M. Miranda-Hernández, I. González, N. Batina, *Surface Science* 399 (1998) 80-95
17. Grujicic, D., B. Pesic, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4405-4418
18. Palomar-Pardavé, M., I. González, A.B. Soto, E.M. Arce, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 443 (1998) 125-136

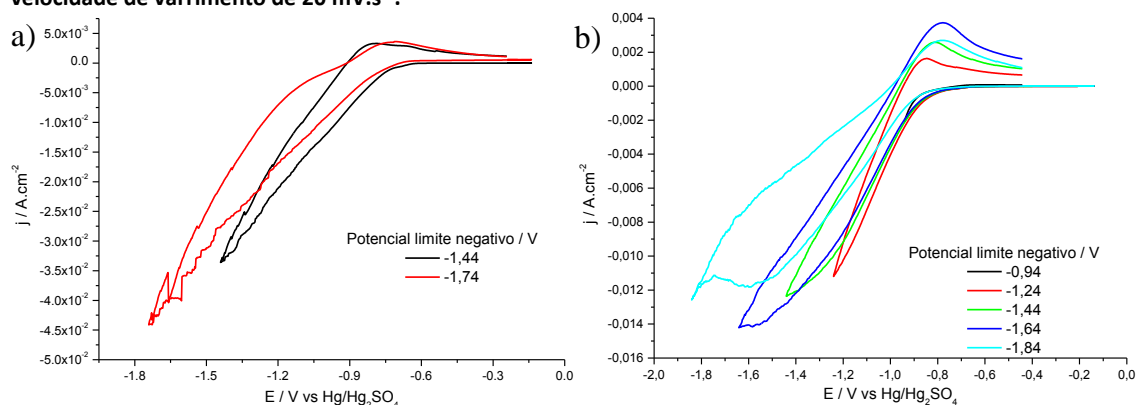


## Capítulo 5 – Espectroscopia de impedância acústica usando QCM

Uma vez que a técnica de EQCM é muito sensível a pequenas variações de massa ela foi utilizada com o objectivo de se averiguar a partir de que potencial começa a ocorrer a deposição na superfície do cristal. Esta informação é obtida através da medição de pequenas variações da frequência de vibração do cristal de quartzo. As medições de EQCM foram realizadas na Universidade de Leicester em colaboração com o Dr. Karl Ryder. Na impossibilidade de se utilizar cristais de carbono vítreo, utilizaram-se cristais de ouro e platina. Por este motivo, inicialmente estudou-se o comportamento voltamétrico das misturas 1 e 2 com macroelctrodos de platina ( $0,016 \text{ cm}^2$ ) e ouro ( $0,0707 \text{ cm}^2$ ), cujos resultados são apresentados na Fig. 5. 1 e Fig. 5. 2.



**Fig. 5. 1 – Voltamogramas cíclicos consecutivos para a mistura 1 a 60 °C num eléctrodo de a) platina b) ouro, a uma velocidade de varrimento de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .**



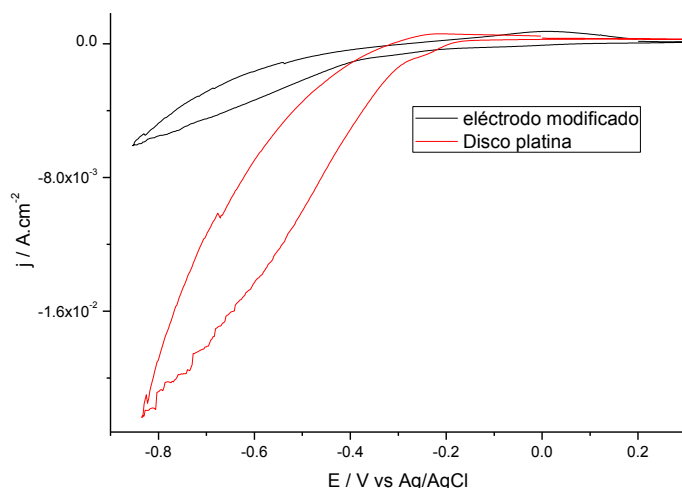
**Fig. 5. 2 – Voltamogramas cíclicos para a mistura 2 ((2,5:1 ChCl:Cr + 20 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) a 40 °C num eléctrodo de a) platina b) ouro, a uma velocidade de varrimento de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .**

Os voltamogramas cíclicos obtidos com as misturas 1 e 2 usando a platina como eléctrodo de trabalho são muito diferentes dos obtidos com GC, para a mistura 1 não é observado qualquer patamar de “passivação” e na mistura 2 não é observado o pico de redução em torno do potencial -1,40 V. O resultado obtido para a mistura 1 é ligeiramente

diferente do obtido por Abbott et al.<sup>[1]</sup>. Os voltamogramas obtidos com os eléctrodos de ouro são qualitativamente semelhantes aos obtidos com GC. Para a mistura 1 observa-se a formação de um pico a potenciais menos negativos seguido de um patamar onde a intensidade de corrente é mais reduzida. Comparando o potencial de pico de redução obtido na Fig. 5. 1(b) (voltamograma obtido sem a utilização de qualquer compensação óhmica) com o apresentado na Fig. 4. 1(a) (sem compensação óhmica), para a mistura 1, verifica-se que o pico de redução em ouro ocorre a um potencial menos negativo, apesar de ambos apresentarem distorções devidas à elevada resistência do líquido, observando-se, no entanto, que a densidade de corrente começa a aumentar a um potencial próximo em ambos os voltamogramas. Para mistura 2 observa-se um pico de redução a potenciais mais negativos e próximos dos obtidos aquando da utilização da superfície de GC, não se observando igualmente qualquer patamar de “passivação”.

Devido à escassez de cristais de quartzo revestidos com platina no laboratório, procedeu-se à pesquisa de procedimentos de deposição deste metal nos cristais de ouro, assim como à optimização do procedimento encontrado na literatura<sup>[2]</sup> para a electrodeposição de Pt, utilizando a técnica de EQCM. O procedimento encontra-se descrito no anexo A.

Partindo dos resultados apresentados no Anexo A, resolveu-se testar se o filme de platina electrodepositado era suficiente bom para ser usado nos estudos com as misturas de cloreto de colina com cloreto de crómio (III). Para este efeito foi depositada a platina num eléctrodo de ouro, utilizando-se o método referido no Anexo A. O eléctrodo modificado foi usado como eléctrodo de trabalho no estudo voltamétrico com a mistura 2 (2,5:1 (ChCl:Cr) com adição de 20 % de água a 40 °C). Foi escolhida esta mistura por ser mais fácil de se lidar, uma vez que é menos viscosa, tornando este teste mais célere. Os resultados da comparação entre um eléctrodo de platina e este eléctrodo de ouro modificado com platina são apresentados na Fig. 5. 3 (voltamogramas cíclicos obtidos sem compensação óhmica).



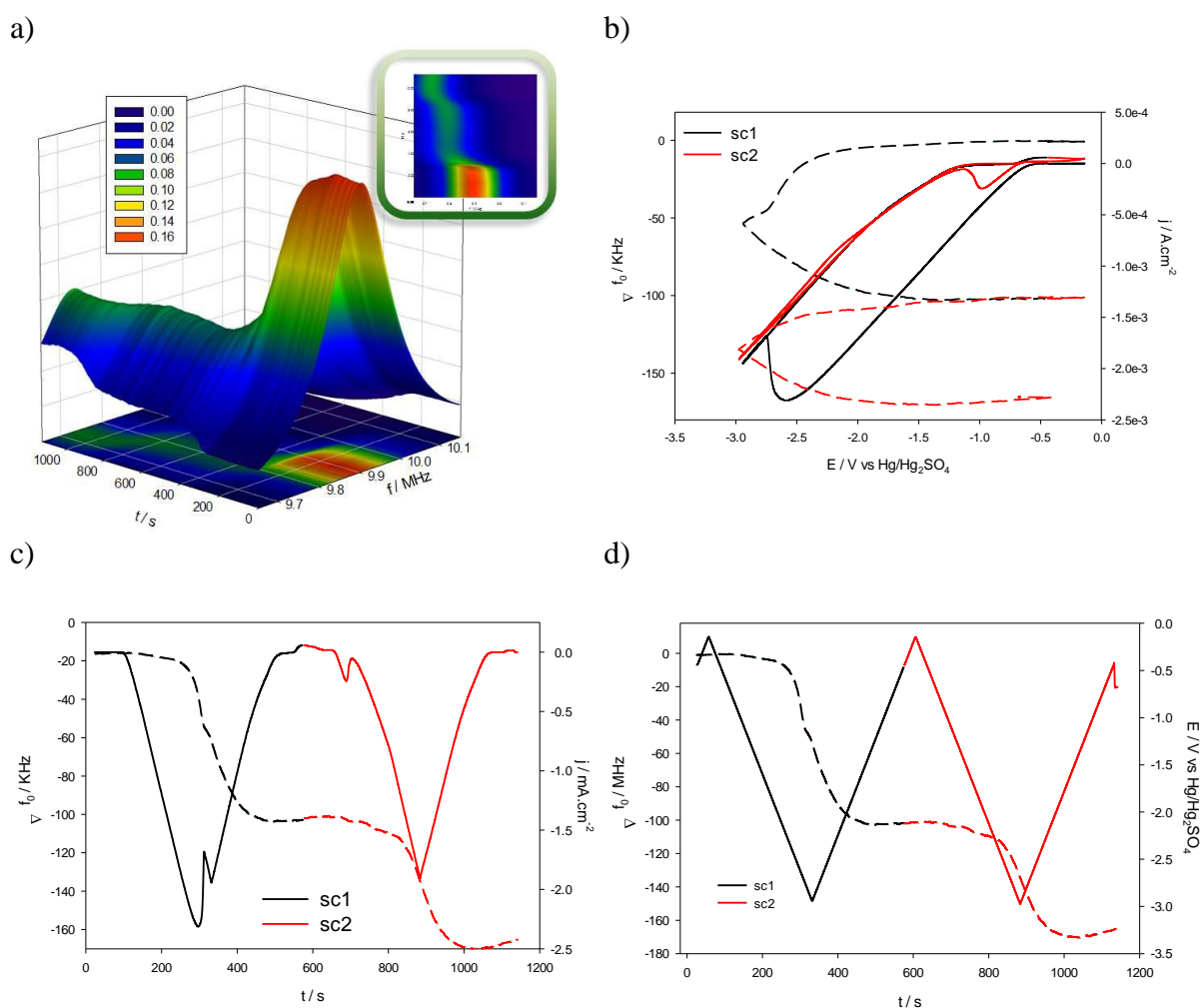
**Fig. 5. 3 – Comparação entre voltamogramas cíclicos obtidos com um eléctrodo de ouro modificado com platina e um disco de platina para a mistura 2 a 40 °C, velocidade de varrimento 20 mV.s<sup>-1</sup>.**

A diferença de densidade de corrente entre o eléctrodo modificado com platina e o disco de platina poderá ser devido a um efeito de queda óhmica. O disco de platina tem uma área de 0,016 cm<sup>2</sup>, e no eléctrodo modificado a área é de 0,0707 cm<sup>2</sup>, pelo que a contribuição da resistência da solução não é tão significativa, obtendo-se intensidades de corrente maiores para o mesmo valor de potencial. Um outro factor que influencia ainda mais esta diferença reside no facto de o equipamento utilizado para estas medições não permitir compensar a resistência da solução. De qualquer modo aparentemente as diferenças entre os dois eléctrodos não são significativas, podendo utilizar-se os cristais de ouro modificados com platina para realizar os estudos de EQCM para as diferentes misturas de cloreto de colina e cloreto de crómio (III).

## 5.2. Mistura 1 – 1:2 (ChCl:Cr)

### 5.2.1. Estudo da deposição de crômio em cristais de quartzo recobertos com filme de ouro

Os resultados do estudo do EQCM em simultâneo com a voltametria cíclica realizada num cristal de quartzo recoberto com um filme de ouro (para facilitar serão designados por cristais de ouro) e utilizando a mistura 1, a uma temperatura de 60 °C, são apresentados na Fig. 5. 4.



**Fig. 5. 4 – Dados da impedância acústica (EQCM) obtidos simultaneamente com voltamogramas cíclicos n um cristal de ouro à velocidade de  $10\text{ mV.s}^{-1}$ , 60 °C. Conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos durante dois ciclos voltamétricos a) vista tridimensional; b) Variação da frequência (---) e intensidade de corrente (—) em função do potencial aplicado; c) Variação da frequência (---) e intensidade de corrente (—) em função do tempo; d) Variação de frequência (---) e do potencial aplicado (—) em função do tempo decorrido.**

A Fig. 5. 4(a) corresponde a um conjunto de 30 curvas de admitância obtidas durante dois ciclos voltamétricos. No início ( $t = 0\text{ s}$ ) a curva de admitância possui um

valor de pico ( $U_{pico}$ ) de 0,16 mS e um factor Q igual a 53,78 (valor experimental). Estes valores são muito baixos e característicos de um pico de ressonância atenuado quando comparados com os valores do cristal de ouro seco (em contacto com o ar):  $U_{pico}=17,38$  mS e factor  $Q=5321$ . Segundo Abbott et al.<sup>[3]</sup>, estas observações são consistentes com as perdas mecânicas intrínsecas associadas com a interface entre líquidos iónicos e o cristal

Cada um dos 30 espectros de impedância foram ajustados numericamente, tendo sido obtidos os valores resultantes da variação da frequência,  $\Delta f_0$ , que são representados, juntamente com a intensidade de corrente, em função do potencial aplicado (Fig. 5. 4(b)), e do tempo (Fig. 5. 4(c)). As representações de  $\Delta f_0$  e  $E$  em função do tempo, Fig. 5. 4(d), servem para se comparar a que tempo corresponde um dado potencial ou vice-versa.

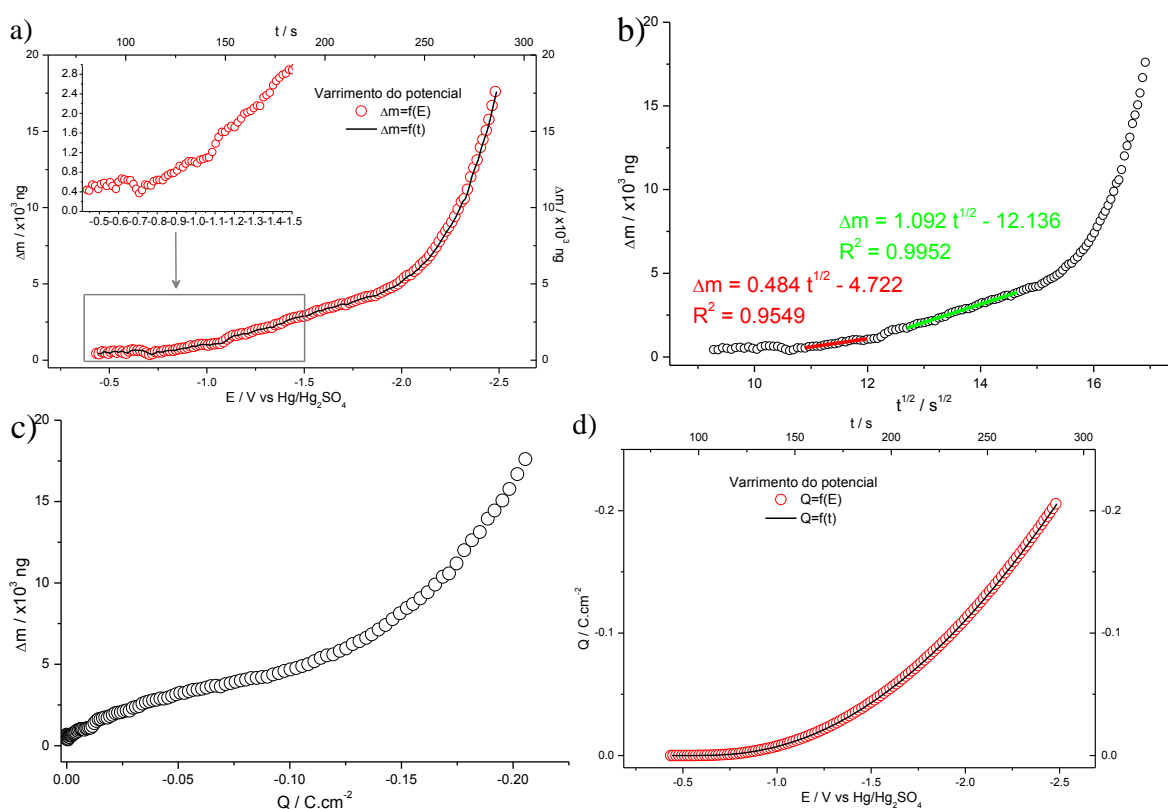
A variação da frequência ( $\Delta f$ ) em função do potencial aplicado ( $E$ ) (Fig. 5. 4(b)) revela que, quando o varrimento do potencial é feito no sentido dos valores mais negativos, a frequência começa a diminuir ligeiramente a partir do potencial -0,79 V o que corresponde a um aumento de massa no cristal e consequentemente a uma modificação da superfície desde este potencial. Esta diminuição torna-se mais acentuada a partir de -2,00 V e continua mesmo após a inversão do sentido do potencial até se atingir novamente um potencial próximo de -2,04 V, após o que diminui ligeiramente até estabilizar num valor próximo de -0,10 KHz. Quando comparados com os resultados obtidos com voltametria cíclica, estes valores revelam que o aumento da massa no eléctrodo começa ainda antes de ser atingido o potencial de pico de redução e um pouco depois de se iniciar o aumento da densidade de corrente.

O segundo ciclo revela que o pico de redução ocorre a um potencial muito menos negativo, observando-se a formação da camada tipo “passiva” na superfície do eléctrodo. A distorção do voltamograma cíclico e a diminuição da variação da frequência não são tão acentuadas e verifica-se uma ligeira diminuição da frequência para potenciais superiores a -1,24 V, quando o potencial é varrido no sentido anódico, o que se traduz na remoção de uma pequena parte de depósito. Estes resultados sugerem que para se iniciar o aumento de massa no cristal tem de ocorrer primeiro a redução parcial de iões de Cr(III) a Cr(II), o que parece indicar que a deposição a potenciais não muito negativos não será devida a crómio metálico, mas provavelmente a um composto de Cr(II) insolúvel.

Da observação da Fig. 5. 4(a) é evidente que o pico da curva de admitância se desloca para valores de frequência mais baixos e que a sua forma se torna ainda mais

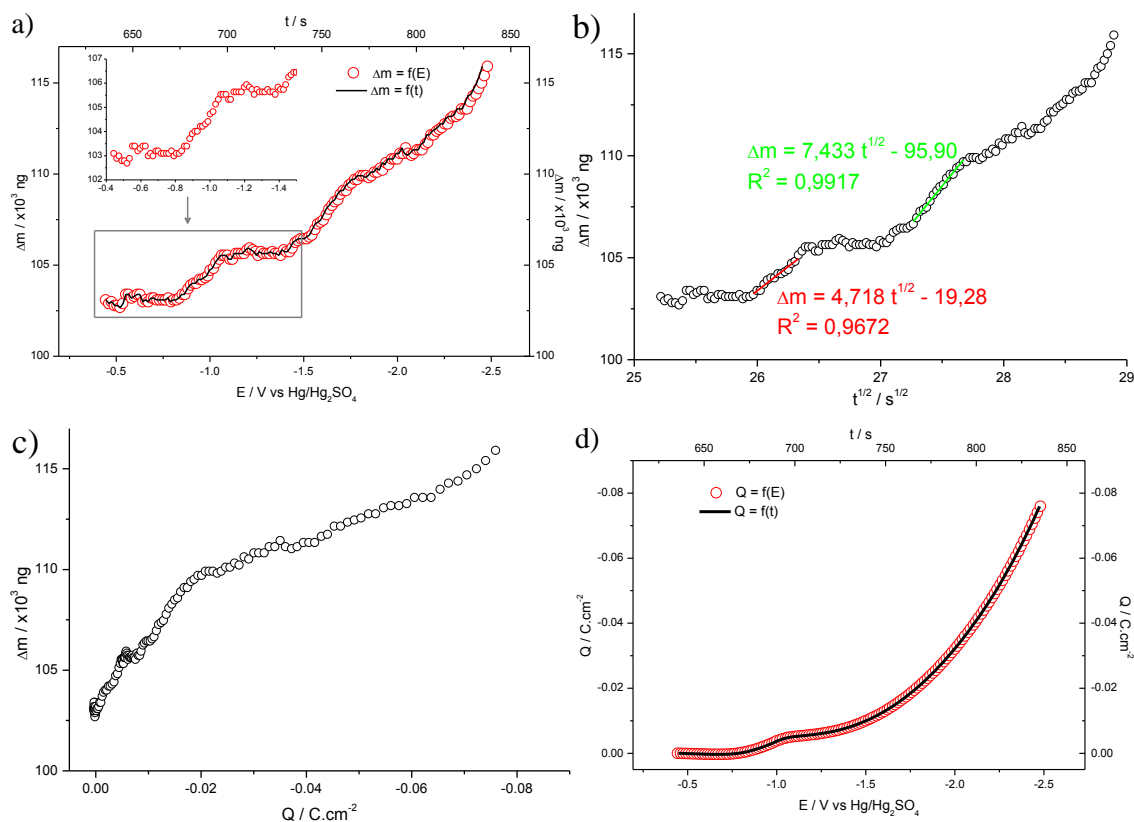
atenuada, principalmente a partir dos 240 s, que corresponde aproximadamente ao valor de potencial de -2,00 V. Por este motivo decidiu-se repetir esta experiência fazendo CVs consecutivos e aumentando em cada um deles o limite do potencial negativo, mas sempre até valores inferiores a -2,00 V de modo a melhor caracterizar os processos que ocorrem neste intervalo (estes resultados são apresentados mais à frente).

A forte atenuação das curvas de ressonância nas representações  $U(f, t)$  (Fig. 5. 4(a)) indica a existência de perdas viscoelásticas mecânicas na interface cristal/líquido, significando que o depósito não é rígido (não uniforme). Estas perdas impedem a conversão directa da variação de frequência,  $\Delta f_0$ , em massa equivalente, isto é, a equação de Sauerbrey não pode ser utilizada em todo o intervalo de potencial utilizado. Assim escolheu-se um intervalo de potenciais em que a variação do factor Q experimental não excedesse os 10%<sup>[4]</sup>. O intervalo escolhido foi o correspondente ao potencial inicial até -2,48 V, onde a largura da curva de ressonância varia menos de 9%. As representações de  $\Delta m$  em função do potencial aplicado, do tempo, da carga,  $Q$ , e da raiz quadrada do tempo,  $t^{1/2}$ , são apresentadas na Fig. 5. 5, embora se considere apenas os valores em que o potencial aplicado varia no sentido catódico.



**Fig. 5.5 – Variação de massa ( $\Delta m$ ) em função de: a) potencial aplicado e do tempo; b)  $t^{1/2}$  e da c) carga e d) variação da carga em função do potencial e do tempo, para o intervalo de -0,436 a -2,48 V referente ao primeiro ciclo do estudo voltamétrico para a mistura 1 (1:2 ChCl:Cr).**

A variação de massa depositada em função do potencial aplicado (Fig. 5. 5(a)) revela que o aumento da massa começa no potencial -0,79 V, é possível distinguir três zonas em que a velocidade de aumento de massa é diferente, uma entre o potencial -0,79 V e -1,00, outra entre os potenciais -1,00 e -2,00 e a terceira para potenciais mais negativos que -2,00 V, sendo o aumento mais acentuado a partir deste potencial. É de notar que o voltamograma cíclico do primeiro varrimento apresenta uma enorme queda óhmica, pelo que resolveu-se comparar estes resultados com os obtidos no segundo varrimento, tendo em conta que a superfície já se encontra previamente modificada e considerando o mesmo intervalo de potenciais (de -0,436 V a -2,481 V), sendo os resultados apresentados na Fig. 5. 6.



**Fig. 5. 6 – Variação de massa ( $\Delta m$ ) em função de: a) potencial aplicado e do tempo; b)  $t^{1/2}$  e da c) carga e d) variação da carga em função do potencial e do tempo, para o intervalo de -0,436 a -2,48 V referente ao segundo ciclo do estudo voltamétrico para a mistura 1 (1:2 ChCl:Cr).**

No segundo voltamograma cíclico é observado a formação de um patamar em que a intensidade de corrente é muito baixa após o pico de redução que “passiva” a superfície do eléctrodo durante o mesmo intervalo de potenciais (-1,10 e -1,40 V) em que a variação da massa e a carga se mantêm constantes como se pode observar na Fig. 5. 6(a,c,d). De seguida verifica-se um aumento acentuado da massa no cristal, assim como da carga transferida. A partir do potencial -1,80 V (que corresponde a uma carga de  $0,0209 \text{ C.cm}^{-2}$ )

verifica-se que a carga aumenta com uma celeridade diferente, provavelmente devido à libertação de hidrogénio. É de referir que a representação de  $\Delta m$  em função de  $t^{1/2}$  parece indicar que o processo não é controlado por difusão no primeiro intervalo de potenciais, uma vez que não apresenta comportamento linear, o que já não ocorre no segundo intervalo de potenciais, em que o valor da regressão linear leva a sugerir que este poderá ser um processo controlado por difusão<sup>[5]</sup>, como se mostra na Fig. 5. 5(b). Este comportamento poderá sugerir que o aumento de massa no cristal é devido a processos diferentes que levam à deposição de filmes distintos, sendo que as reacções de redução que dão origem a estes depósitos envolvem, provavelmente, número de electrões diferentes.

Este resultado confirma os dados obtidos com a voltametria cíclica, pois concluiu-se que o processo de redução correspondente à transferência de carga de Cr(III) a Cr(II) não era controlado por difusão, sendo esta a reacção que dá origem ao potencial de pico a -1,00 V, no segundo varrimento.

O valor da massa total depositada no cristal poderá ser obtida directamente através de medições do cristal seco antes e após a deposição. Na Fig. 5. 7 encontram-se representados os espectros de admitância obtidos para estas duas medições.

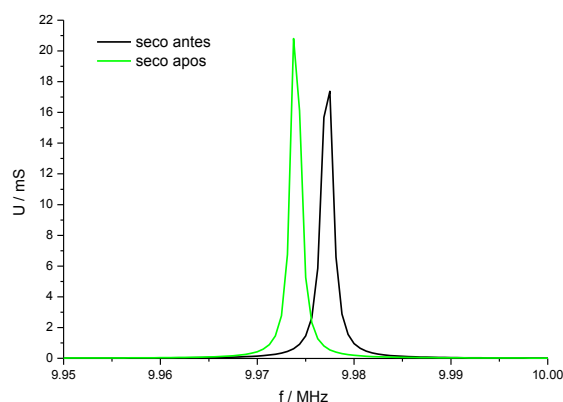


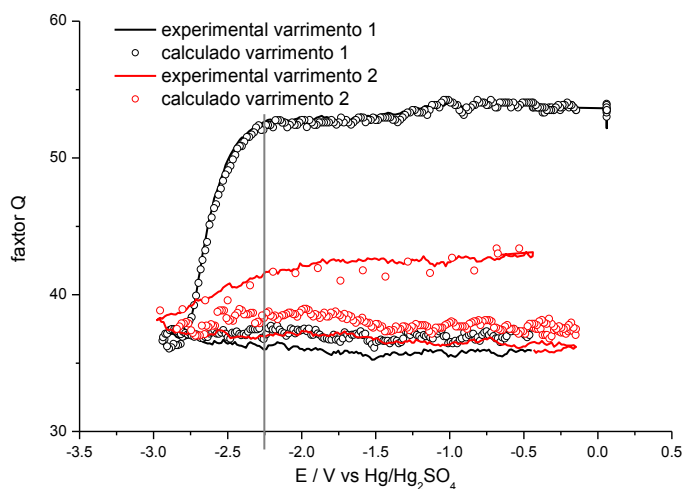
Fig. 5. 7 – Espectros de impedância acústica  $U - f$  do cristal seco antes e após a voltametria cíclica.

Estas curvas de ressonância são muito bem definidas, com valores de factor Q elevados antes (5321,  $f_0 = 9,977205$  MHz) e após a deposição (7979,  $f_0 = 9,973986$  MHz). Acresce que as intensidades dos picos são próximas indicando que o cristal se comporta como um oscilador rígido e que as perdas viscoelásticas progressivas após cada deposição são pequenas. Sob estas condições o deslocamento do pico de frequência pode ser utilizado para calcular a variação da massa no cristal de acordo com a equação de Sauerbrey<sup>[3, 6]</sup>. O valor da frequência de pico,  $f_0$ , para o cristal apenas com ouro é tido como o valor de referência, consequentemente o pico da curva de ressonância após os ciclos voltamétricos



mostra uma variação de frequência ( $\Delta f_0$ ) de -3,22 KHz. O cálculo da massa equivalente permite obter um valor de 3,38  $\mu\text{g}$  de material depositado no final dos dois ciclos.

Durante os ciclos voltamétricos verificou-se que as curvas de admitância se tornam cada vez mais atenuadas com o número de ciclos (Fig. 5. 4(a)). A representação da Fig. 5. 8 mostra a variação do factor Q em função do potencial aplicado para os dois ciclos e considerando todo o intervalo de potenciais utilizado. Nesta representação são mostrados os valores do factor Q obtidos directamente dos dados experimentais (—) e os valores de factor Q obtidos pelo ajuste numérico (○).

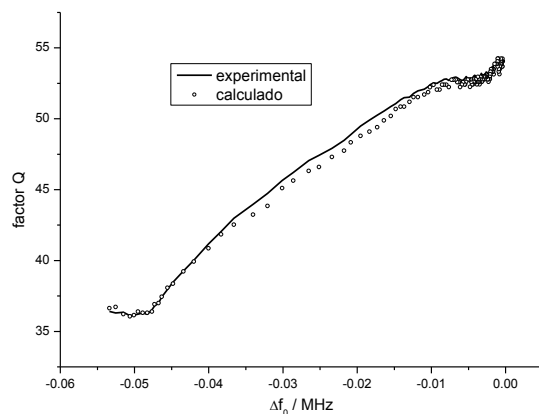


**Fig. 5. 8 – Resultados do factor Q obtidos em função de a) potencial aplicado, E e de b)  $\Delta f_0$ . (○) valores de factor Q obtidos directamente da medição; (—) valores de factor Q calculados através do melhor ajuste**

Pela observação da Fig. 5. 8 verifica-se que existe concordância entre os dados experimentais e os calculados, fornecendo uma medida semi-quantitativa da confiança no modelo numérico, pelo menos até ser invertido o varrimento do potencial no segundo varrimento. A partir deste valor a deslocação dos espectros de impedância vai além do intervalo de frequências seleccionado para as medições, o que impede a obtenção automática dos valores de Q encontrados pelo ajuste numérico. Assim procedeu-se à extrapolação desta representação calculando-se os valores do factor Q para esses casos.

A partir da Fig. 5. 8 fica claro que, até ser atingido o potencial -2,25 V (assinalado no gráfico), a forma do pico de ressonância permanece praticamente constante, com valores de factor Q entre 52,7 e 54,1, após o que se observa uma descida bastante acentuada dos valores de factor Q. Os valores de factor Q permanecem praticamente constantes até à inversão do potencial no segundo varrimento após o que se observa uma ligeira subida, atingindo-se novo patamar a partir do potencial -1,41 V.

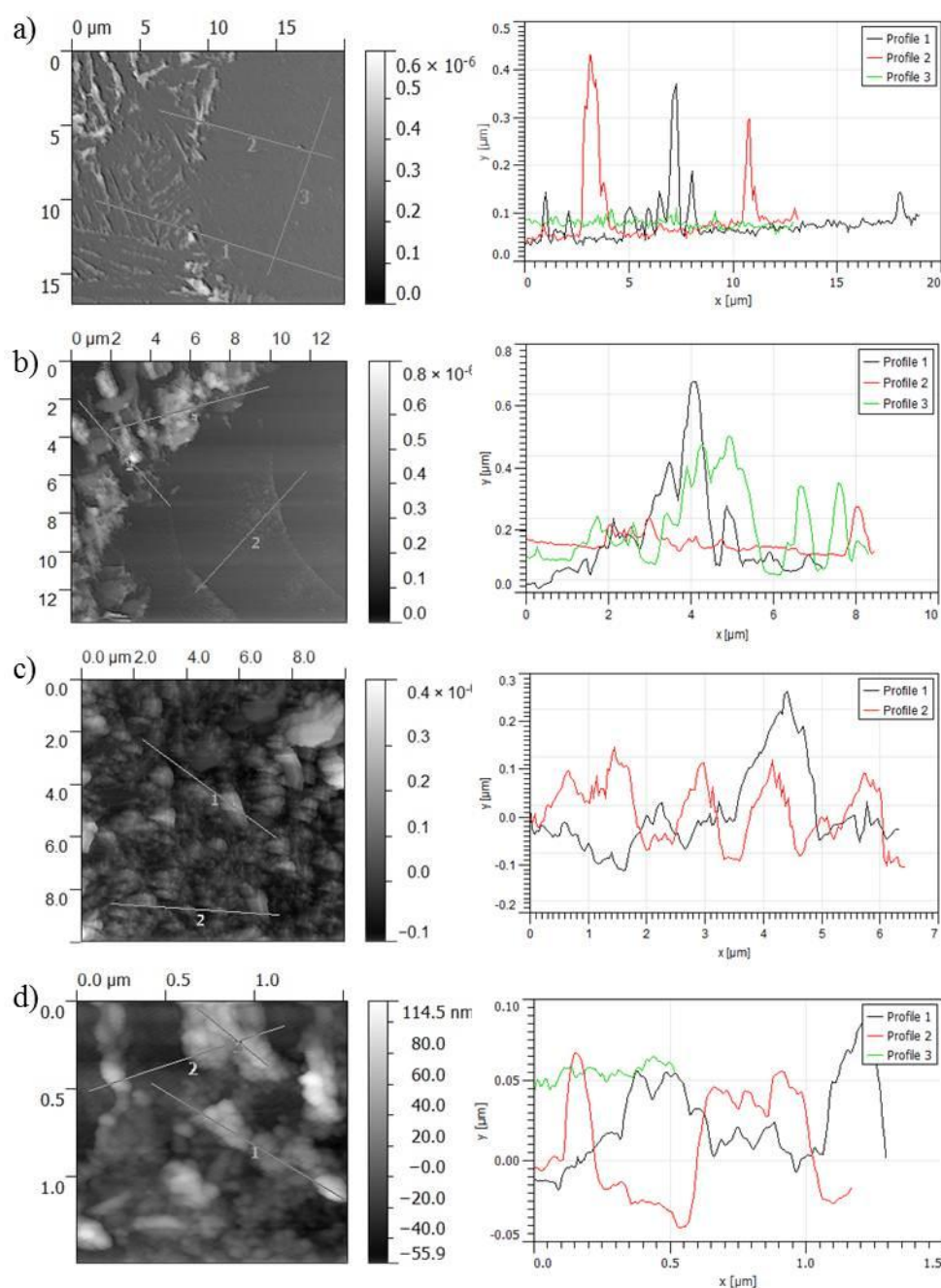
De modo a simplificar a interpretação dos resultados optou-se por apresentar a representação do factor Q em função de  $\Delta f_0$  apenas para o intervalo de -0,44 a -2,50 V como se ilustra na Fig. 5. 9.



**Fig. 5. 9 – Valores de factor Q representados em função da variação da frequência de pico ( $\Delta f_0$ ).**

No início da experiência, enquanto as variações de frequência são mais pequenas ( $\Delta f_0 < 8$  KHz), o factor Q permanece praticamente constante. Posteriormente, o aumento de magnitude dos valores de  $\Delta f_0$  resultantes do aumento de massa no cristal é acompanhada por uma diminuição acentuada dos valores de factor Q, até que se atinge um patamar onde os valores de Q são praticamente constantes, assim como a variação da frequência no intervalo de -47 a -53 KHz. A diminuição acentuada dos valores de factor Q indica um aumento das perdas viscoelásticas na interface cristal/líquido iónico, particularmente durante o primeiro varrimento e no intervalo de potenciais de -2,25 V a -2,84 V, intervalo este que tem início antes do potencial de pico de redução até ao início da libertação do hidrogénio (ver Fig. 5. 4(b)). o que é provavelmente causado pelo aumento da rugosidade da superfície provocada pela deposição. Esta observação é confirmada pelas imagens de AFM (Fig. 5. 10) e SEM, onde se verificam zonas de pouca rugosidade que correspondem à superfície de ouro e zonas de rugosidade elevada, que correspondem aos depósitos de crómio obtidos ao fim dos dois ciclos voltamétricos.

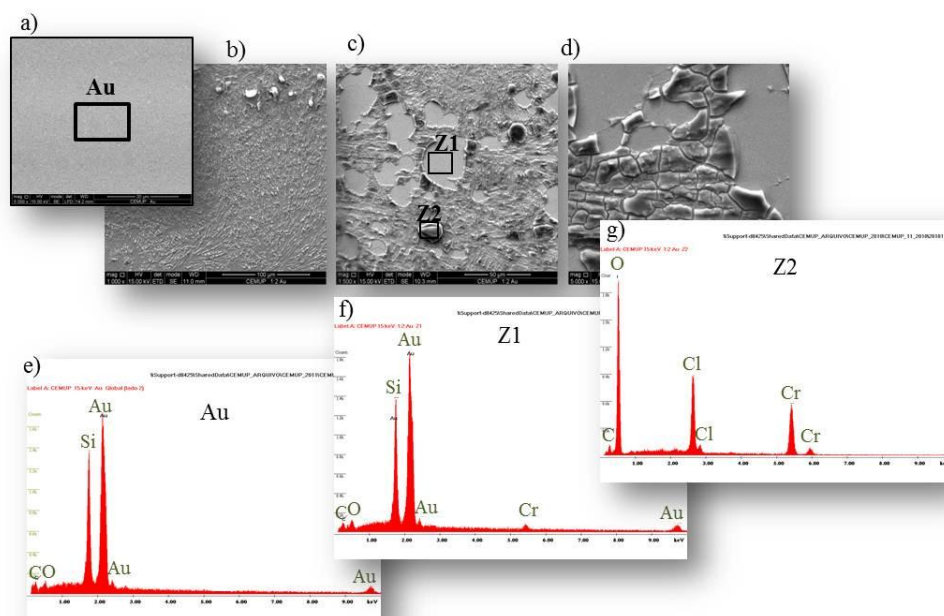
Pela observação das imagens da Fig. 5. 10 verifica-se que existem zonas do cristal de quartzo revestido a ouro que parecem não apresentar depósito, como é exemplo o perfil 3 da Fig. 5. 10(a), cuja variação de altura é quase nula. Por comparação dos perfis de altura das diversas imagens obtidas conclui-se que o depósito não é uniforme, é bastante rugoso e apresenta uma grande variedade de tamanhos, sendo possível distinguir grãos na Fig. 5. 10(d), que é uma imagem bastante ampliada de uma parte do depósito.



**Fig. 5. 10 –** Imagens de AFM da superfície obtida após dois ciclos voltamétricos num cristal de quartzo revestido a ouro, e seus perfis de altura, para a mistura 1 a  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 60^\circ \text{C}$ . a)  $20,0 \times 17,0 \text{ }\mu\text{m}$ ; b)  $13,9 \times 13,8 \text{ }\mu\text{m}$ ; c)  $10,0 \times 10,0 \text{ }\mu\text{m}$ ; d)  $1,53 \times 1,50 \text{ }\mu\text{m}$  e perfis de altura correspondentes.

As imagens SEM apresentadas na Fig. 5. 11 apresentam a comparação do cristal de quartzo revestido a ouro sem qualquer depósito (Fig. 5. 11(a)) e após as experiências voltamétricas. Pode-se observar que se forma um depósito mas que não é uniforme (Fig. 5. 11(b,c,d)), existindo duas zonas bem distintas na superfície do cristal após a realização dos CVs. Uma zona bastante lisa e que corresponde à superfície com muito pouco depósito de cromo (Fig. 5. 11(f)) e outra bastante rugosa e heterogênea, que apresenta fissuras, composta essencialmente por cromo, oxigênio e cloro, como se pode observar pela

microanálise da zona 2. Esta composição é semelhante à encontrada nos depósitos efectuados em macroeléctrodo de carbono vítreo apresentada na Fig. 4. 5.

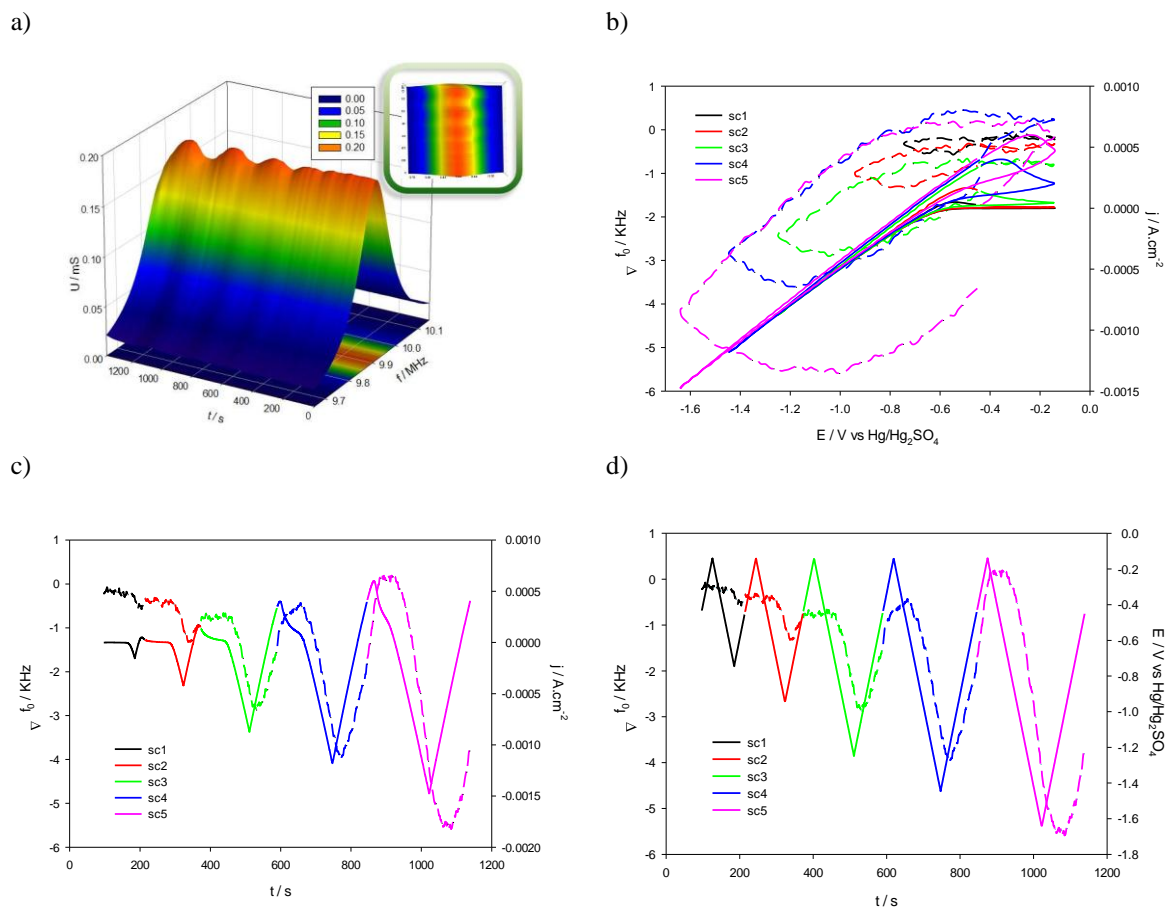


**Fig. 5. 11 – a) Imagem SEM de um cristal de quartzo revestido a ouro (ampliação: 5000 ×); b) a d) após a realização de dois ciclos voltamétricos com a mistura 1 a  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 60^\circ \text{C}$  (ampliações: b) 1000 ×; c) 1500 ×; d) 5000 ×). Microanálises das zonas assinaladas: e) Au; f) Z1 e g) Z2.**

Os resultados dos voltamogramas consecutivos aumentando gradualmente o limite negativo do potencial são apresentados na Fig. 5. 12.

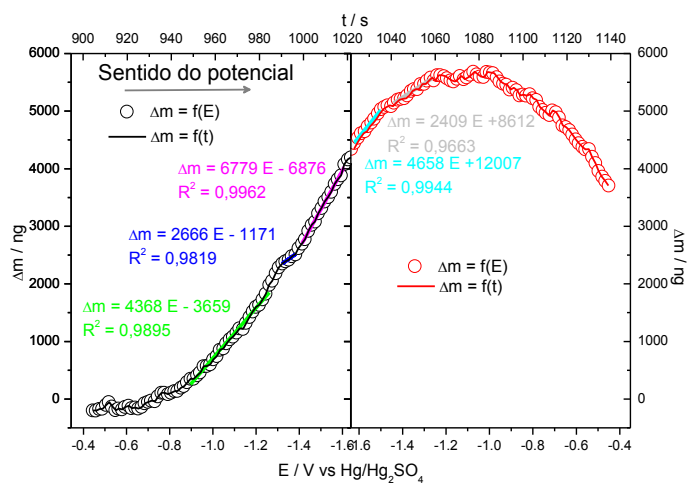
Estes resultados confirmam que a diminuição de  $\Delta f_0$  começa por volta de  $E = -0,79 \text{ V}$ , sendo a partir deste momento que ocorre a modificação da superfície.

É possível observar um pequeno pico de oxidação no retorno do varrimento, que se reflecte em termos de variação de frequência numa perda parcial de depósito. Para o varrimento 5 verifica-se que invertendo o potencial para valores positivos ainda se observa aumento de massa no cristal até  $-1,25 \text{ V}$ , após o que existe um intervalo de potenciais em que  $\Delta f_0$  é praticamente constante, diminuindo posteriormente até o varrimento terminar, o que ocorre ao potencial de  $-0,44 \text{ V}$ . A vista de topo dos espectros de impedância (detalhe da Fig. 5. 12(a)) revela pouca diferença entre as alturas dos picos, verificando-se que o deslocamento da frequência de pico é pouco significativo. Isto é confirmado pela variação do factor  $Q$  que, para o varrimento em que se observa maior variação (varrimento 5), varia entre 57,6 e 62,5. Deste modo como a largura dos picos de ressonância não se altera mais de 9 % durante os ciclos, é possível a conversão da variação de frequência de pico ( $\Delta f_0$ ) em variações de massa ( $\Delta m$ ) através da equação de Sauerbrey (equação 3.7).



**Fig. 5. 12 – Resultados de impedância acústica (EQCM) obtidos simultaneamente com voltametria cíclica um cristal de ouro à velocidade de  $10\text{ mV.s}^{-1}$ ,  $60^\circ\text{C}$ . a) Conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos durante 5 ciclos voltamétricos, vista tridimensional e vista de topo (mais pequena); b) Variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do potencial aplicado; c) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo; d) Variação de frequência (---) e do potencial aplicado (–) em função do tempo decorrido.**

A Fig. 5. 13 relaciona a variação da massa de crómio depositada com o potencial aplicado.



**Fig. 5. 13 – Fluxo de massa durante o 5º varrimento da voltametria cíclica: preto) sentido directo; vermelho) sentido inverso.**

Da análise da Fig. 5. 13 observa-se que a variação de massa permanece praticamente nula até ser atingido o potencial de -0,79 V, após o qual se observa uma subida acentuada da quantidade de material depositado, à razão de  $4,368 \mu\text{g.V}^{-1}$ . Continuando a aumentar o potencial aplicado observa-se um intervalo de potencial  $([-1,30; -1,40] \text{ V})$  onde  $\Delta m$  aumenta menos, à razão de  $2,666 \mu\text{g.V}^{-1}$ , voltando a subir acentuadamente até ser atingido o potencial limite negativo, com um declive de  $6,779 \mu\text{g.V}^{-1}$ . No retorno (vermelho) continua a observar-se um aumento de  $\Delta m$  de uma forma linear até ser atingido o potencial -1,45 V, após o que o aumento da massa ocorre mas não de uma forma linear, atingindo um valor máximo de massa depositada de aproximadamente  $5,550 \mu\text{g}$  ao longo do intervalo de potenciais de -1,24 V a -1,00 V, seguido de uma dissolução de parte do depósito. Como esperado o valor de massa depositada considerando o cristal seco é inferior ao máximo obtido durante os ciclos voltamétricos, pois como se observa na Fig. 5. 13 ocorre remoção de parte do depósito por oxidação.

A relação entre  $\Delta m$  e a carga que passa, apresentada na Fig. 5. 14(a), poderá fornecer informação acerca da eficiência da corrente por comparação do declive desta representação com o valor teórico calculado a partir da lei de Faraday<sup>[7-9]</sup>:

$$\frac{d(\Delta m)}{dQ} = \frac{M}{nF} \quad (5.1)$$

onde  $M$  corresponde à massa molar do metal a depositar, neste caso do crómio ( $M_{Cr} = 52,00 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $n$  é o número de electrões transferidos e  $F$  é a constante de Faraday. A representação da carga em função do potencial aplicado (Fig. 5. 14(b)) facilita a interpretação dos resultados, fazendo corresponder a cada valor de potencial o valor da carga que passou.

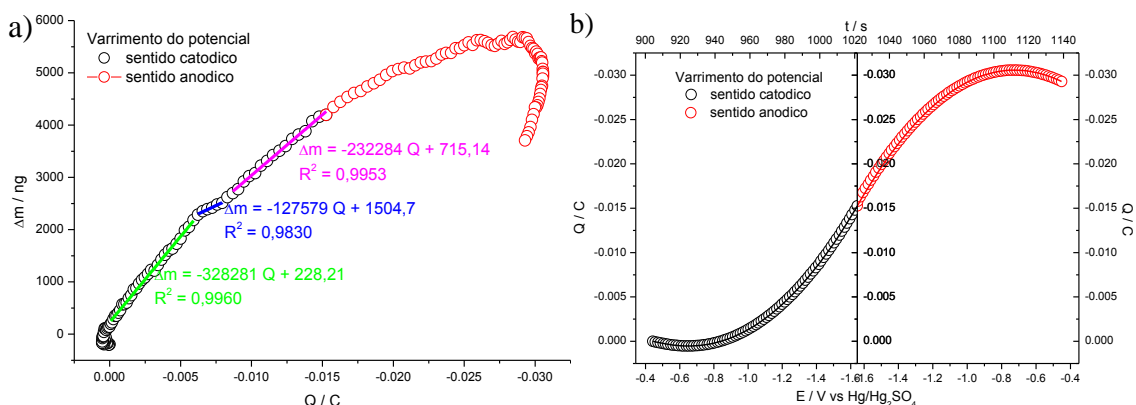


Fig. 5. 14 – a) Variação de massa ( $\Delta m$ ) em função da carga ( $Q$ ), b) representação da carga em função do potencial aplicado (o) e do tempo (–), para a mistura 1 (1:2 ChCl),  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $60^\circ \text{C}$ , relativos ao sexto ciclo voltamétrico.

Considerando que no caso do crómio a redução poderá incluir 2 passos consecutivos,  $Cr(III) \xrightarrow{n=1} Cr(II) \xrightarrow{n=2} Cr(0)$  ou um único passo,  $Cr(III) \xrightarrow{n=3} Cr(0)$ , o valor do declive teórico a considerar varia. Tendo em conta que a massa molar considerada corresponde a filmes de crómio metálico, apenas se poderá considerar as hipóteses em que  $n = 2$  ou  $n = 3$ , pois são as únicas que dão origem à redução a  $Cr(0)$ . Na Tabela 5. 1 mostram-se os valores teóricos para cada caso. Por outro lado como foi observado no estudo da voltametria cíclica da mistura 1 a redução a crómio metálico só deverá ocorrer a potenciais em torno -1,50 V ou próximo. Assim considerou-se para a comparação com os declives teóricos apenas o declive obtido no intervalo de potenciais mais negativos e que correspondem ao intervalo de cargas -0,009 C e -0,015 C, sendo o seu valor igual a  $2.32 \times 10^{-4} g. C^{-1}$ .

Tabela 5. 1 – Valor teórico de  $\frac{d(\Delta m)}{dQ}$ , considerando vários valores de  $n$ .

$n$	$\frac{d(\Delta m)}{dQ} / g.C^{-1}$
2	$2,695 \times 10^{-4}$
3	$1,796 \times 10^{-4}$

Na zona rosa (a potenciais mais negativos) prevê-se que a reacção predominante seja a de  $Cr(II) \rightarrow Cr(0)$ , que envolve dois electrões. Neste caso é possível verificar que o declive experimental ( $2,32 \times 10^{-4} g.C^{-1}$ ) é bastante próximo do teórico  $2,695 \times 10^{-4} g.C^{-1}$ , obtendo-se, no intervalo considerado, uma eficiência de corrente de 86,1 %.

Na zona azul (zona intermédia entre a verde e a rosa) poderá corresponder a uma zona de transição entre a redução de  $Cr(III) \rightarrow Cr(II)$  e  $Cr(II) \rightarrow Cr(0)$ , podendo neste intervalo estar envolvidos a transferência 3 electrões. Assim o declive experimental ( $1,28 \times 10^{-4} g.C^{-1}$ ) é próximo do teórico ( $1,796 \times 10^{-4}$ ), obtendo-se uma eficiência de 71,1 %.

Estes resultados em conjunto com a microanálise realizada ao depósito obtido (Fig. 5. 11(g)) sugerem que a deposição a potenciais menos catódicos não será de crómio metálico, sendo a composição do depósito constituída por cloro, oxigénio e crómio. A potenciais mais catódicos deverá depositar-se crómio metálico, sendo provavelmente o depósito final uma mistura de ambos os depósitos (metálico e não metálico).

A par dos estudos voltamétricos, realizaram-se estudos cronoamperométricos utilizando-se cristais de quartzo revestidos a ouro para a mistura 1. Os resultados obtidos



nesse estudo são apresentados na Fig. 5. 15. A experiência consistiu em realizar um salto de potencial de 0 V até -1,84 V com duração de 10 minutos, a 60 °C.

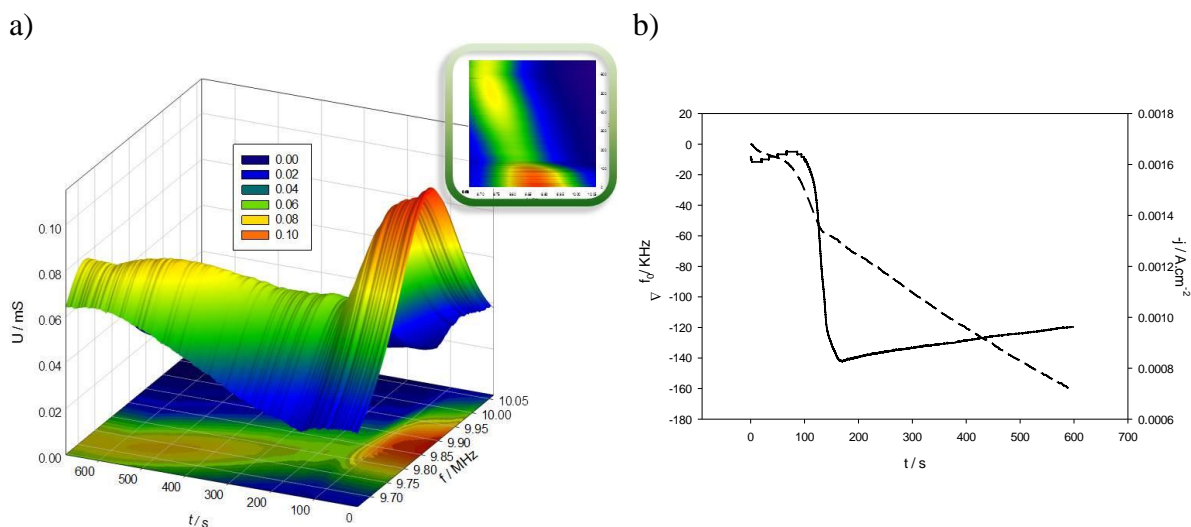
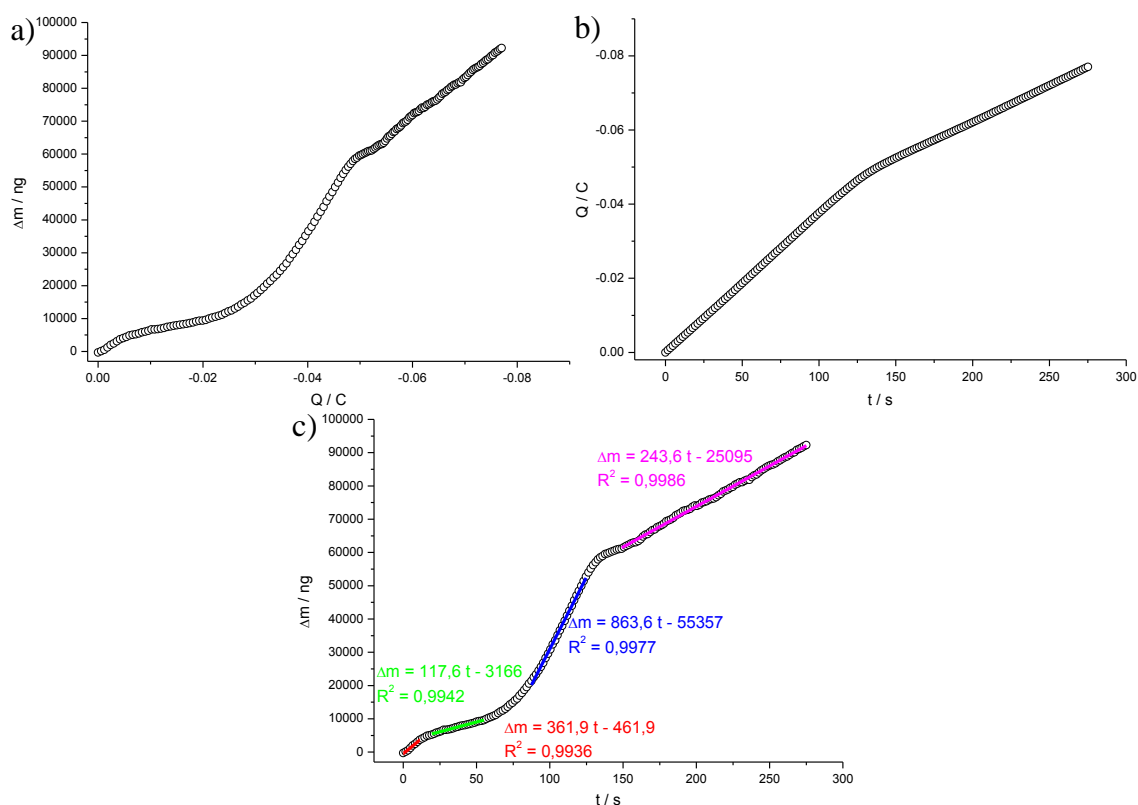


Fig. 5. 15 – Resultado de impedância acústica (QCM) para estudo cronoamperométrico em cristal de quartzo revestido a ouro com a mistura 1. Potencial -1,84 V durante 10 minutos; a) conjunto de 30 curvas de admitância obtidos durante o salto de potencial – representação tridimensional de  $U(f, t)$ ; b) Variação da frequência (---) e densidade de corrente (–) em função do tempo.

O cronoamperograma obtido apresenta um máximo de intensidade de corrente aos 85 segundos, após o que ocorre uma diminuição acentuada da mesma, tornando a subir ligeiramente até terminado o tempo de deposição. Este aumento também é visível nas experiências realizadas em GC e pode significar que a deposição contínua, mas provavelmente por um mecanismo diferente do que ocorre no início do salto de potencial.

Verifica-se de novo, pela observação da Fig. 5. 15, que os valores de  $U_{pico}$  são muito reduzidos mesmo para  $t = 0$  s, ocorrendo perdas mecânicas associadas à elevada densidade e viscosidade do líquido. Através dos ajustes numéricos obtiveram-se os valores de  $\Delta f_0$ , que são representados em função do tempo decorrido. Esta representação mostra uma diminuição de  $\Delta f_0$  o que corresponde a um aumento de massa de depósito no cristal, embora o pico da curva de admitância se desloque para valores mais baixos, alterando a sua forma. De modo semelhante ao que ocorreu no estudo voltamétrico, a forte atenuação das curvas de ressonância impede a conversão directa de  $\Delta f_0$  em  $\Delta m$ , pelo menos em todo o intervalo de tempo considerado. Assim seleccionou-se o intervalo entre  $t = 0$  e  $t = 275$  s, durante o qual a variação de factor Q não excede os 9 %. A variação de massa em função da carga e do tempo decorrido é apresentada na Fig. 5. 16.





**Fig. 5. 16 – Massa depositada,  $\Delta m$ , em função de a) carga,  $Q$ , que passa e c) do tempo decorrido, relativa ao estudo cronamperométrico considerando o intervalo de  $0 < t < 275$  s, para a mistura 1. b) Relação entre a carga e o tempo.**

Observa-se que ocorre uma alteração do processo que leva a uma redução da taxa de aumento da massa a partir da carga -0,05 (Fig. 5. 16(a)), valor este que coincide com a alteração da taxa de aumento da carga a partir dos 138 s (Fig. 5. 16(b)).

São observadas taxas de deposição diferentes também na representação de  $\Delta m = f(t)$ , verificadas pelos diferentes declives apresentados na Fig. 5. 16(c). Existe uma primeira fase (de  $t = 0$  s até  $t = 15$  s) em que a massa aumenta a uma velocidade maior ( $362 \text{ ng.s}^{-1}$ ) que após os 15 s ( $118 \text{ ng.s}^{-1}$ ), tornando a subir acentuadamente ( $864 \text{ ng.s}^{-1}$ ) a partir de  $t = 66$  s. Posteriormente ocorre uma diminuição da velocidade de deposição ( $244 \text{ ng.s}^{-1}$ ), sendo a massa total depositada no final dos 275 s igual a  $92,2 \text{ } \mu\text{g}$ , valor este que é superior ao obtido no final do salto, já que se observa um aumento da variação da frequência (diminuição de massa) após os 275 s.

A massa total depositada no fim do salto de potencial foi obtida através das medições de QCM com os cristais, antes e após a deposição (Fig. 5. 17).

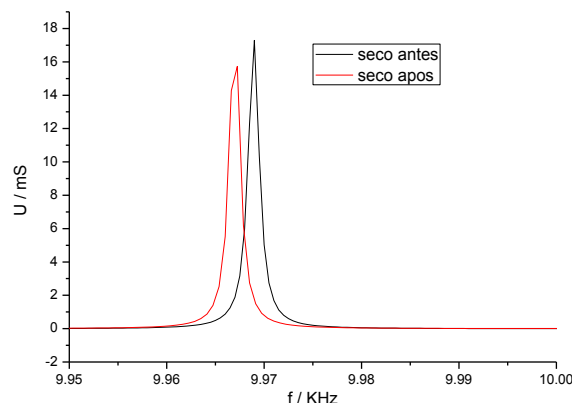


Fig. 5. 17 – Espectros de impedância acústica  $U - f$  do cristal seco antes e após a deposição.

O valor de  $\Delta f_0$  utilizado na equação de Sauerbrey para se determinar a massa equivalente ao fim dos 10 min de deposição ao potencial de -1,40 V é (obtido tendo como referência o valor de  $f_0$  do cristal de ouro antes da deposição) de  $\Delta f_0 = -1,97 \text{ KHz}$ . O cálculo da massa equivalente fornece um valor de  $2,00 \mu\text{g}$  de material depositado. Como expectável este valor é muito inferior ao encontrado na representação da Fig. 5. 16 ( $92,2 \mu\text{g}$ ). Para além da observação de remoção de parte do depósito pelo aumento de  $\Delta f_0$ , este também poderá ser removido com a lavagem do cristal.

Os valores de factor Q em função do tempo decorrido são apresentados na Fig. 5. 18.

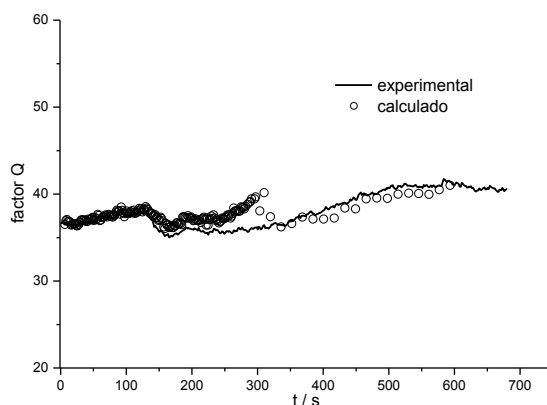


Fig. 5. 18 – Valores de factor Q em função do tempo decorrido. (o) valores de factor Q obtidos directamente da medição; (-) valores de factor Q calculados através do melhor ajuste numérico.

A partir de  $t = 250 \text{ s}$  a concordância entre os valores de factor Q experimentais e os obtidos por ajuste numérico não é tão boa, talvez devido a um grande deslocamento dos picos de frequência após este tempo. A grande variação dos valores de factor Q ( $> 10\%$ ) é consequência do aumento da rugosidade do depósito. Assim, a maior diferença destes valores no estudo voltamétrico reflecte a maior rugosidade do depósito obtido, como seria de esperar pois como o intervalo de potenciais utilizado é grande, existem maiores variações nas características do depósito. Isto pode ser confirmado por comparação das

imagens de AFM da Fig. 5. 10 obtidas após realização do estudo voltamétrico com as da Fig. 5. 19 obtidas após realização de cronoamperometria. Para além das imagens de AFM na Fig. 5. 19 são apresentadas duas fotografias obtidas com a câmara do AFM de duas zonas distintas: uma mais rugosa e outra mais uniforme.

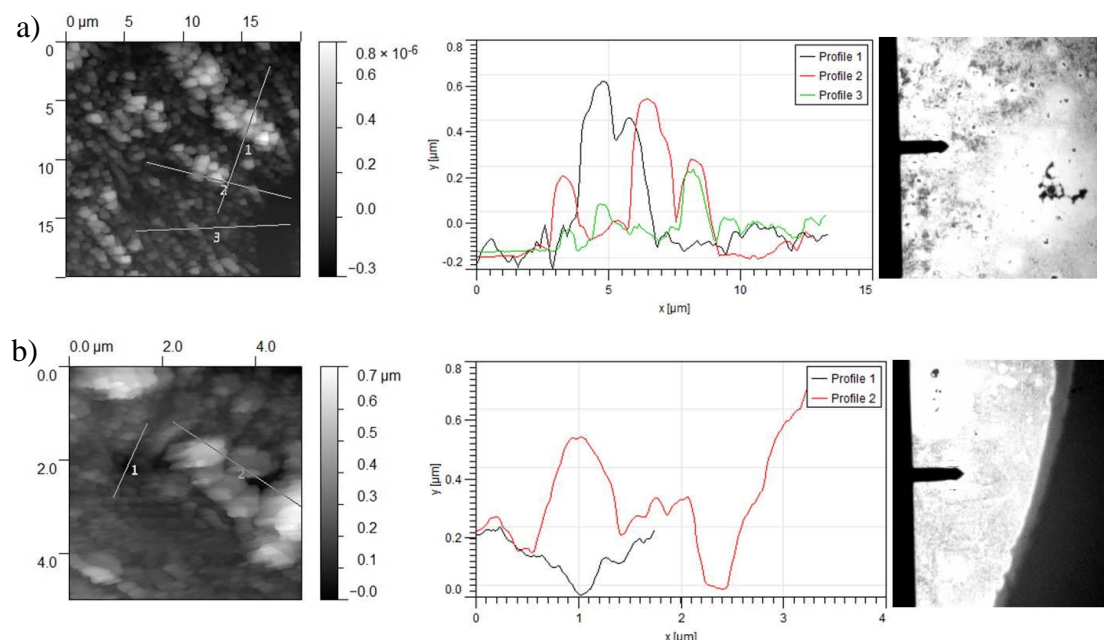


Fig. 5. 19 - Fotografia obtida através da câmara de vídeo do AFM e imagem de AFM e perfis de alturas, respectivamente correspondentes a a) parte do depósito mais rugosa; b) parte do depósito mais uniforme. Imagens obtidas após cronoamperometria.

A microanálise realizada ao depósito obtido revela a presença novamente de crómio, cloro e oxigénio, como se mostra na Fig. 5. 20.

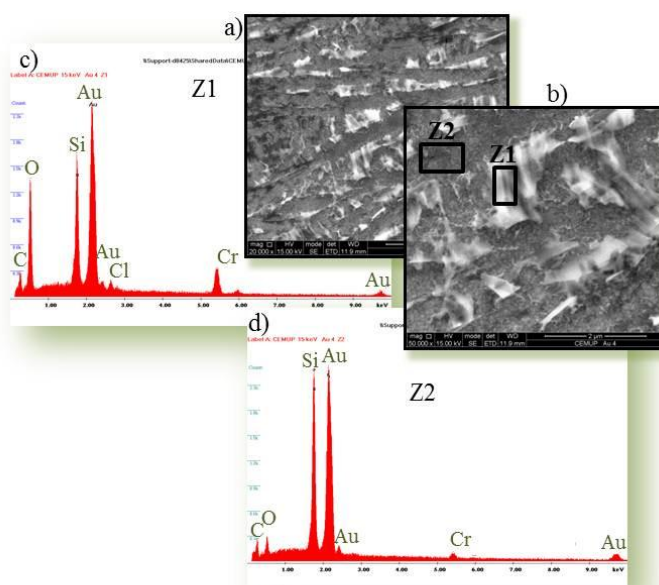


Fig. 5. 20 – Imagens SEM de um cristal de quartzo revestido a ouro após a realização do estudo cronoamperométrico com a mistura 1 a 1,40 V durante 10 minutos ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ). Ampliações: a) 20 000  $\times$ ; b) 50 000  $\times$  e respectiva microanálise das zonas assinaladas c) Z1 e d) Z2.

### 5.2.2. Estudo da deposição de crômio em cristais de quartzo recobertos com filme de platina

Os resultados obtidos do estudo de EQCM em simultâneo com a voltametria cíclica usando um cristal de quartzo revestido com platina encontram-se na Fig. 5. 21 e mostram a evolução da variação da frequência do cristal com o ciclos voltamétricos sucessivos.

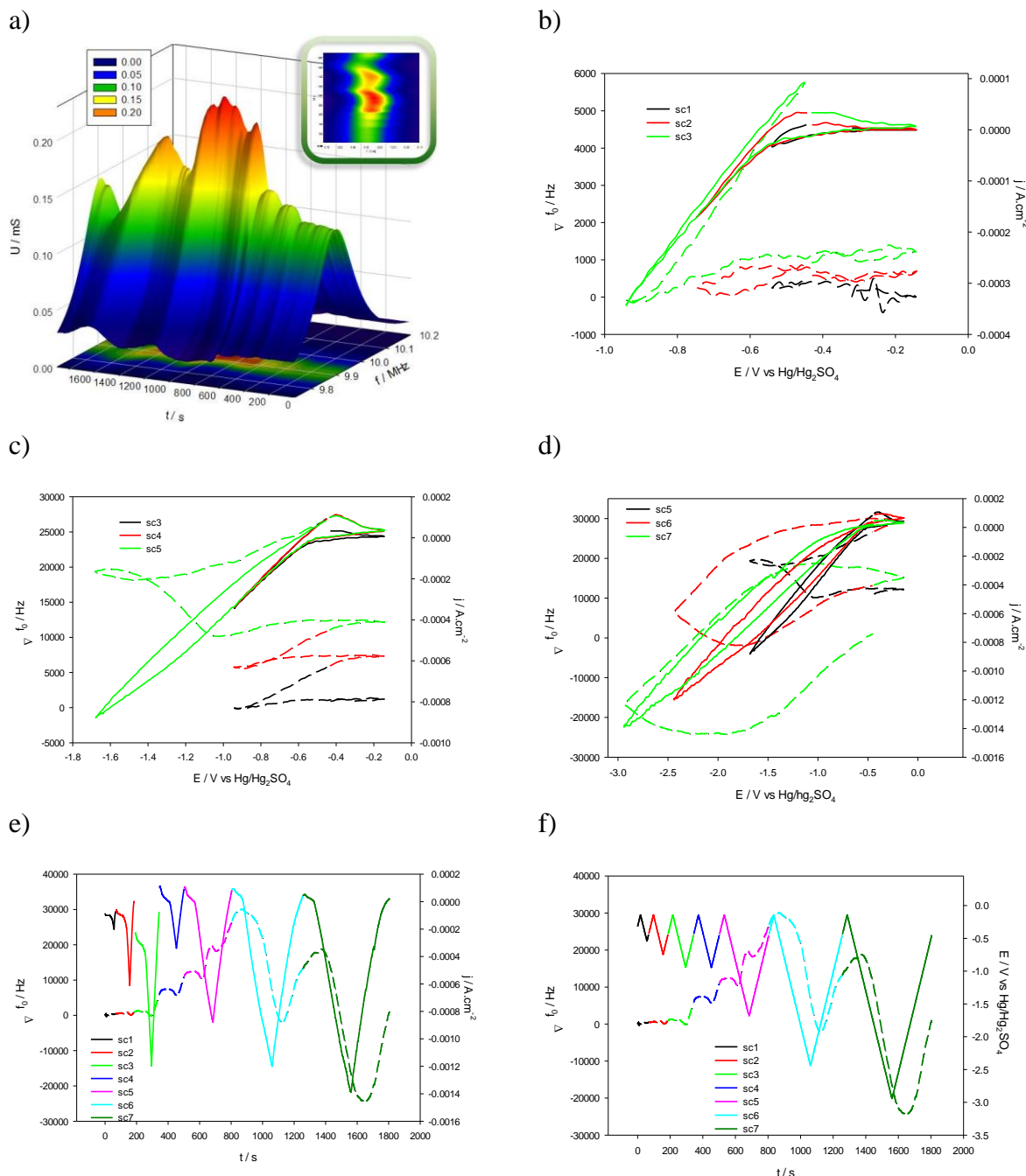


Fig. 5. 21 – Dados de impedância acústica (EQCM) obtidos simultaneamente com voltamogramas cíclicos num cristal de platina a uma velocidade de  $10 mV.s^{-1}$ ,  $60 ^\circ C$ . Conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos durante 7 ciclos voltamétricos a) vista tridimensional e vista de topo (inserida); b) a d) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (—) em função do potencial aplicado varrimentos: b) 1, 2 e 3; c) 3, 4 e 5; d) 5, 6 e 7. e) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (—) em função do tempo; f) variação de frequência (---) e potencial aplicado (—) em função do tempo.

Existe uma diferença significativa entre os resultados obtidos com o cristal de ouro (descritos no ponto 5.2.1.) e com os cristais de platina. Nos ciclos iniciais (Fig. 5. 21(a)) observa-se o aumento da variação de frequência, ocorrendo apenas uma ligeira diminuição sempre que o potencial é varrido na direcção negativa. Estes resultados podem ser interpretados como sendo o resultado da remoção de massa do cristal que deverá ser a da platina existente no cristal de quartzo. Nestes ciclos iniciais a remoção é muito mais significativa que o que quer que se possa depositar ou adsorver na superfície do cristal. Apenas no 6º ciclo (Fig. 5. 21(d)) é que a diminuição da variação da frequência atinge valores negativos. Pode-se concluir então que esta superfície não é adequada para estudar voltametricamente a mistura 1:2 ChCl:Cr pois, aparentemente as condições usadas neste estudo provocam a remoção parcial do depósito de platina.

Pela observação das imagens de AFM representadas na Fig. 5. 22 não foi possível distinguir qualquer remoção de platina do cristal, observando-se no entanto a formação de depósito de crómio não metálico, com aspecto semelhante ao obtido na Fig. 4. 5.

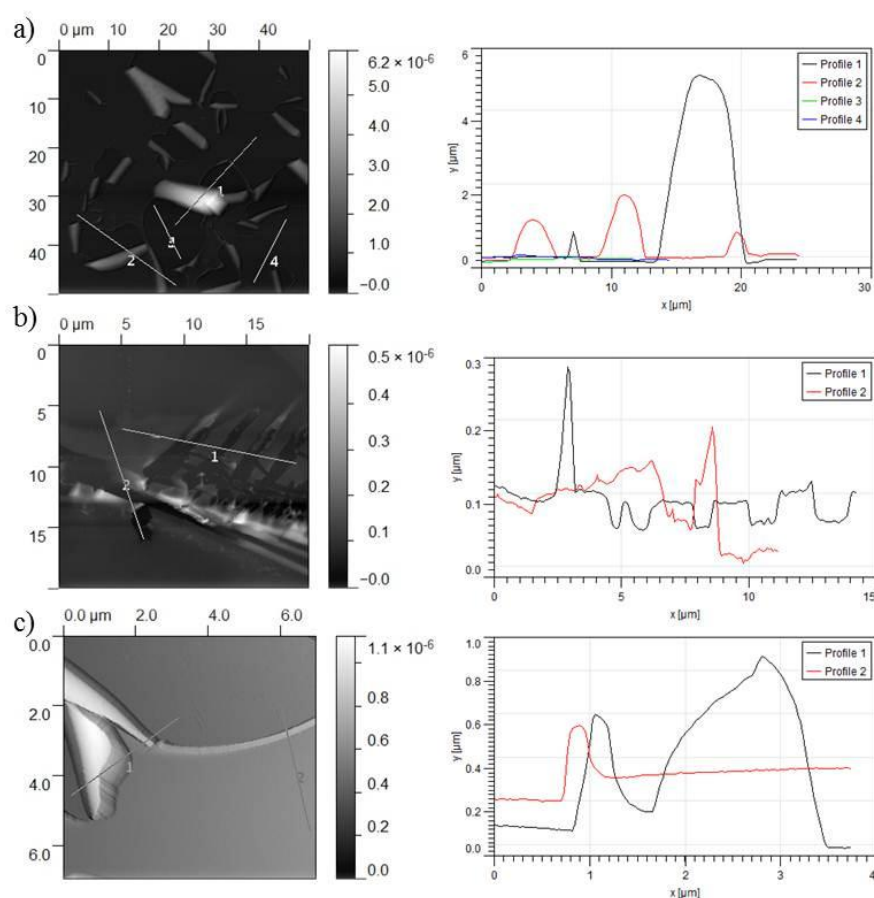


Fig. 5. 22 – Imagens de AFM da superfície obtida: a) de platina antes da deposição de crómio e b) a d) após os 7 ciclos voltamétricos num cristal de quartzo revestido a platina, e seus perfis de altura, para a mistura 1 a 10 mV.s<sup>-1</sup>, 60 °C. a) 50,0x50,0 μm; c) 20,0x20,0 μm; e) 7,0x7,0 μm.

Todavia as imagens de SEM apresentadas na Fig. 5. 23(a,b,c) revelam a existência de buracos na superfície de platina, mesmo onde existe depósito de crómio como é evidente na parte ampliada da Fig. 5. 23(a), o que comprova que ocorre a remoção da platina, reforçando a conclusão de não ser possível realizar estudos voltamétricos deste líquido com superfície deste metal. As imagens de SEM da Fig. 5. 23(a,d,e) mostram ainda a elevada rugosidade do depósito.

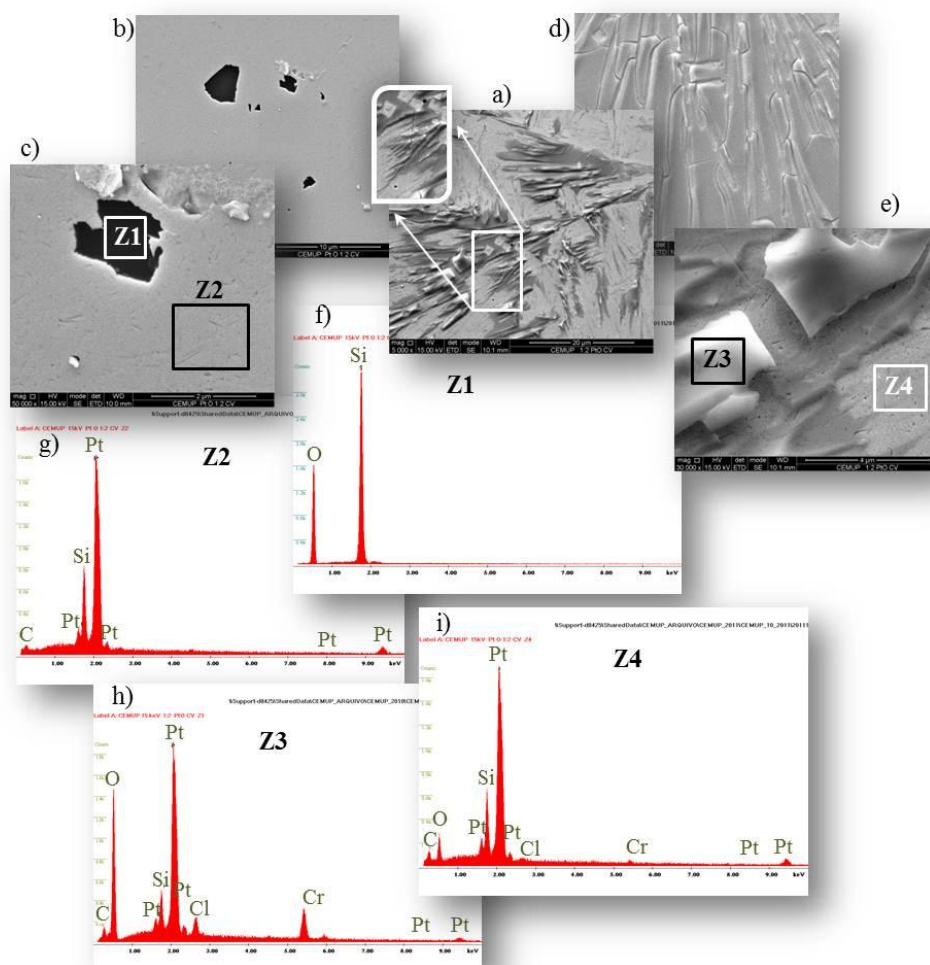


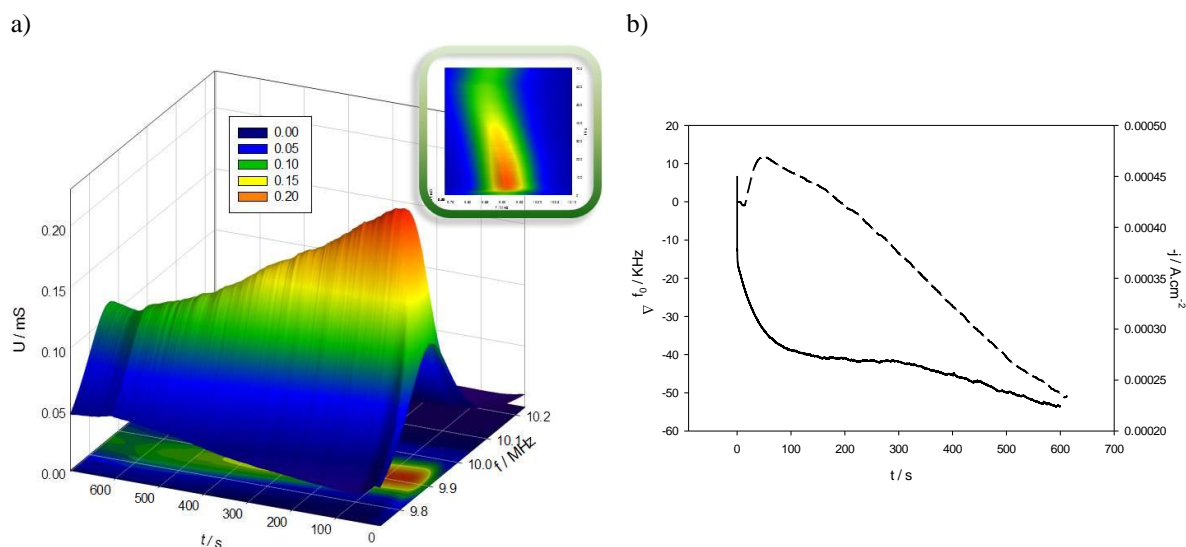
Fig. 5. 23 – a) a d) Imagens SEM de um cristal de quartzo revestido com platina após a realização de sete ciclos voltamétricos ( $20 \text{ mV.s}^{-1}$ ) com a mistura 1 (1:2  $\text{ChCl:Cr}$ ) a  $60^\circ\text{C}$ . Ampliações: a) 5 000  $\times$ ; b) 10 000  $\times$ ; c) 50 000  $\times$ ; d) 30 000  $\times$ . e) a h) microanálises das zonas assinaladas.

As microanálises das zonas 3 e 4 da Fig. 5. 23 revelam a presença de crómio em simultâneo com cloro e oxigénio. A microanálise da zona 1 que corresponde ao interior de um dos buracos observados (Fig. 5. 23(f)) em contraste com os dados da microanálise obtidos da zona 2 comprova a inexistência de platina nos ditos buracos.

No sentido de avaliar se a remoção de platina do cristal de quartzo ocorre apenas para potenciais mais positivos, realizou-se um estudo cronoamperométrico da mistura 1 no

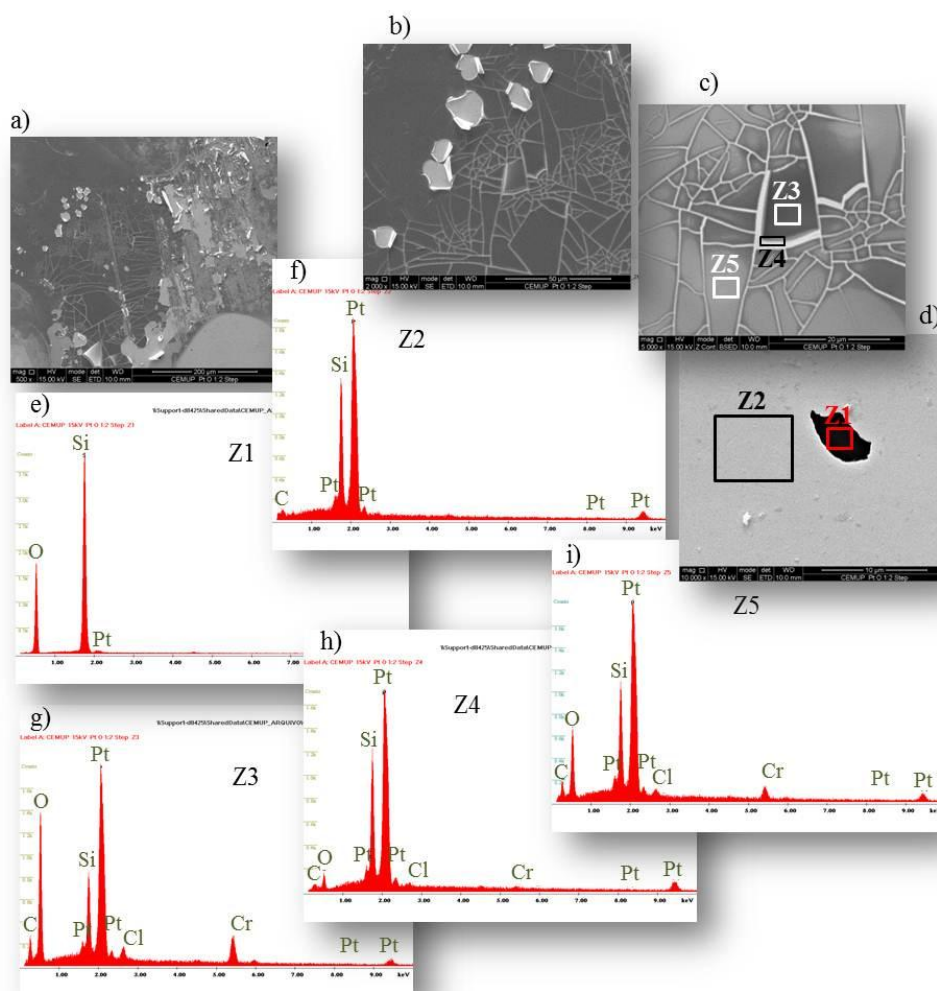


cristal de platina. O salto de potencial foi realizado a partir de um valor inicial de 0 V para o valor final de -1,84 V durante 10 minutos.



**Fig. 5. 24 – Resultado de impedância acústica (EQCM) para estudo cronoamperométrico em cristal de quartzo revestido com platina para mistura 1. Potencial aplicado -1,84 V durante 10 minutos. a) Conjunto de 30 curvas de admitância obtidas durante o salto de potencial –representação tridimensional e vista de cima (inserida); b) variação da frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo decorrido.**

A Fig. 5. 24 revela que no início do salto de potencial ocorre um aumento da variação de frequência, traduzindo-se este aumento em perda de platina da superfície, como aliás é possível observar pelas imagens SEM da Fig. 5. 25(d), apesar de se obter também um depósito (Fig. 5. 25(a,b,c)) composto por crómio, oxigénio e cloro, como se observa nas microanálises da Fig. 5. 25(g,h,i). Assim decidiu-se não realizar outros estudos com cristal de quartzo revestido com platina.



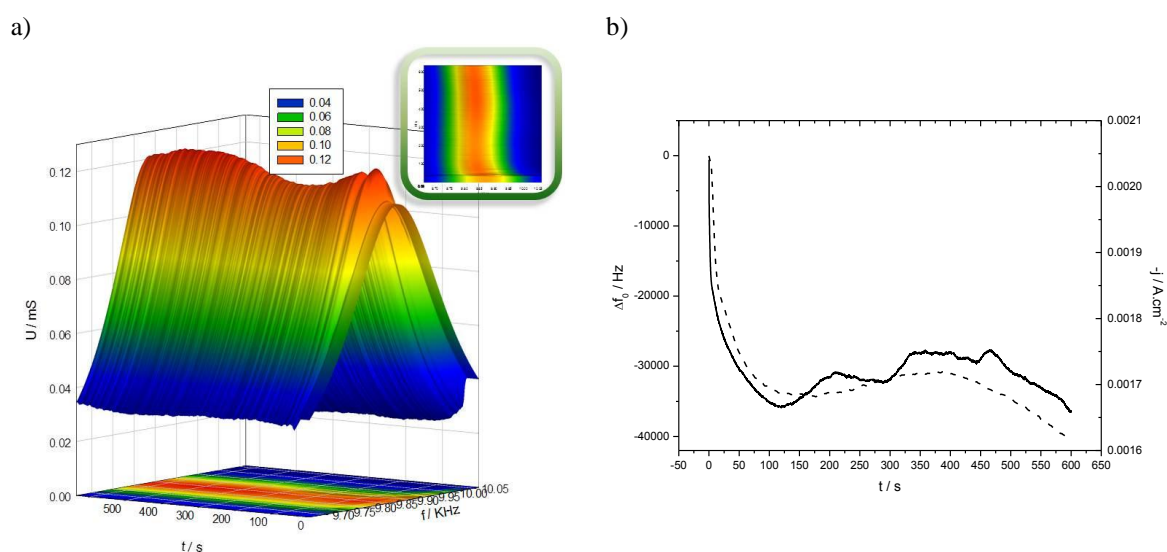
**Fig. 5. 25 – a) a d) Imagens SEM de um cristal de quartzo revestido a platina após a realização do estudo cronoamperométrico com a mistura 1 a-1,84 V durante 10 minutos ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ). Ampliações: a) 500  $\times$ ; b) 2 000  $\times$ ; c) 5 000  $\times$ ; d) 10 000  $\times$ . e) a i) Microanálise das zonas assinaladas: e) Z1; f) Z2; g) Z3; h) Z4; i) f) Z5.**

Os resultados obtidos utilizando cristais de ouro e platina mostram que a mistura 1 (1:2 ChCl:Cr) dá origem a um depósito não metálico que forma uma rede com fissuras. Não é possível distinguir os núcleos de crómio nos cristais de platina ou ouro, como se consegue no macroeléctrodo de GC (Fig. 4. 5). Durante o processo de redução ocorre a formação de um depósito de crómio composta por cloro, oxigénio e crómio, que poderá ser um produto insolúvel de Cr(II) como é proposto anteriormente e que é bastante estável<sup>[10]</sup>. Não se poderá descartar a hipótese de se formar igualmente algum depósito metálico, já que os estudo voltamétricos e cronoamperométricos em ouro revelam alteração da taxa de deposição que poderá indicar que ocorrem diferentes processos ao longo da formação do filme. Estes processos poderão dar origem a um filme composto crómio não metálico e crómio metálico.



### 5.2.3. Estudo da deposição de crómio em cristais de quartzo recobertos com filme de ouro em que é depositado um filme de platina

De modo a verificar se os cristais de ouro depositados com platina apresentam o mesmo comportamento que os cristais originalmente adquiridos com revestimento de platina (mais à frente designados como cristais de platina) realizou-se uma experiência cronoamperométrica, nas mesmas condições que a realizada com cristal de platina (um salto de potencial a -1,84 V durante 10 minutos) com mistura 1 a 60 °C, sendo os resultados apresentados na Fig. 5. 26.



**Fig. 5. 26 – Resultado de impedância acústica (EQCM) para estudo cronoamperométrico em cristal de quartzo revestido com ouro e depositado posteriormente com platina para a mistura 1. Potencial aplicado -1,40 V durante 10 minutos. a) Conjunto de 30 curvas de admitância obtidas durante o salto de potencial – representação tridimensional e vista de cima (inserida); b) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo decorrido.**

As curvas de admitância revelam que, apesar de ocorrer uma pequena deslocação do pico de frequência para valores um pouco mais baixos, ocorre igualmente uma pequena subida do pico de admitância ( $U_{pico}$ ). Surpreendente, e contrariamente ao que se observa com o cristal de quartzo originalmente adquirido com revestimento de platina (Fig. 5. 24), é o facto de se observar uma diminuição de  $\Delta f_0$ . De facto, ao mesmo tempo que se observa uma subida acentuada da intensidade de corrente até se atingir um valor máximo aos 110 segundos ocorre é uma diminuição da variação da frequência de pico desde o início da experiência, o que se traduz num aumento de massa de crómio no cristal. Após ser atingido este máximo, a intensidade de corrente diminui ligeiramente, à medida que  $\Delta f_0$  aumenta. Posteriormente a intensidade volta a subir, a partir dos 400 segundos, mas com bastantes oscilações, sendo acompanhada por uma diminuição dos valores de variação de frequência de pico.

Da observação da Fig. 5. 26(a) não é evidente uma mudança muito acentuada da forma das curvas de ressonância. No entanto, durante o salto de potencial, os valores de factor  $Q$  variam entre um valor mínimo de 34,35 e um valor máximo de 48,20, verificando-se uma alteração de valores de factor  $Q$  superior a 10 %, o que impossibilita a conversão directa de  $\Delta f_0$  em  $\Delta m$ . No entanto esta variação não excede os 9 % se for considerado o intervalo de tempo de 0 a 300 segundos, sendo possível neste caso a conversão da frequência de pico em variação de massa depositada no cristal com base na equação de Sauerbrey. Um outro intervalo de tempo a ser considerado é o  $300 < t < 600$  s, onde a variação de factor  $Q$  não excede os 6 %. Nas Fig. 5. 27 e Fig. 5. 28 são apresentadas as representações de variação de massa ( $\Delta m$ ) em função do tempo decorrido e da carga transferida, para os dois intervalos de tempo considerados, respectivamente.

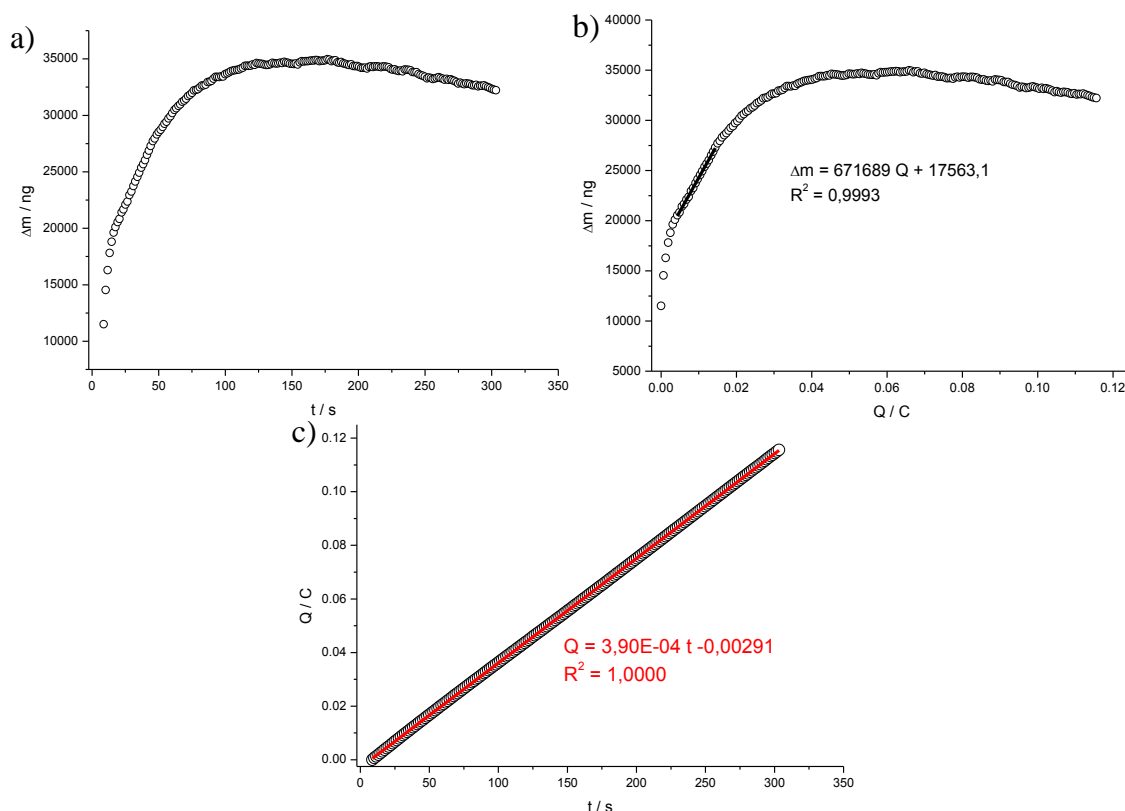


Fig. 5. 27 – Fluxo de massa em função do a) tempo decorrido e da b) carga e c) , relativa ao estudo cronoamperométrico considerando o intervalo dentre 0 a 300 ss, para a mistura 1.

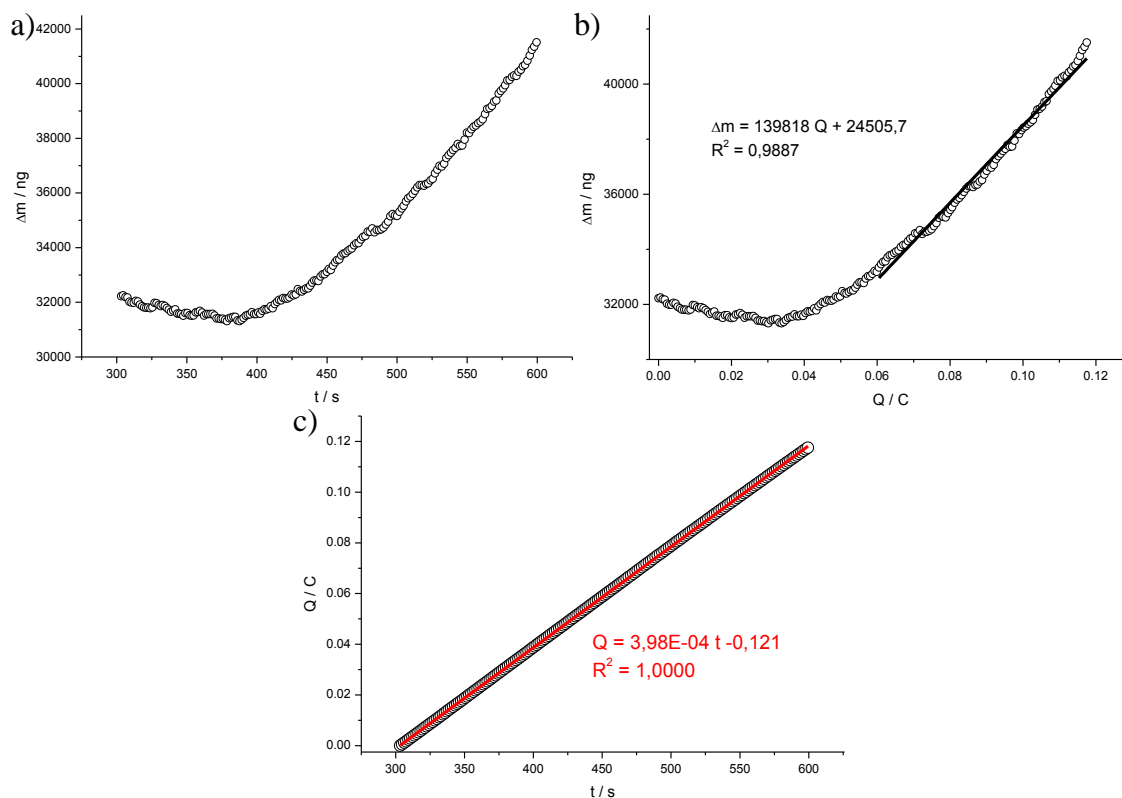
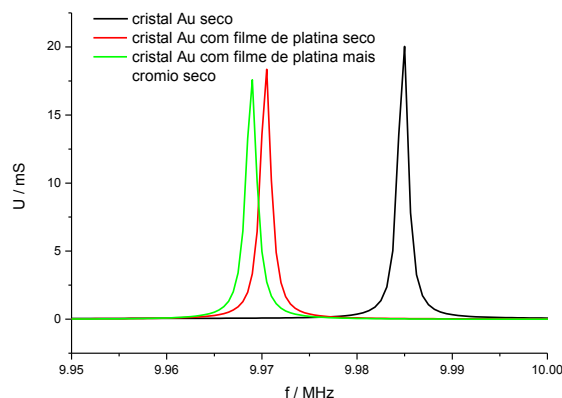


Fig. 5. 28 - Fluxo de massa em função do a) tempo decorrido e da b) carga , relativa ao estudo cronoamperométrico considerando o intervalo entre 300 a 600 s, para a mistura 1; c) relação entre a carga e o tempo decorrido.

Os resultados apresentados nas Fig. 5. 27 e Fig. 5. 28 revelam que a taxa de deposição não é linear ao longo do tempo, embora a carga transferida seja proporcional ao tempo decorrido em todo o intervalo. Estes dados sugerem que o mecanismo de deposição é bastante complexo. De qualquer modo fez-se o estudo da regressão linear (considerando as representações  $\Delta m = f(Q)$ ) nos intervalos de tempo em que ocorre aumento da massa no cristal, sendo estes:  $19 \text{ s} < t < 44 \text{ s}$  (Fig. 5. 27) e  $450 \text{ s} < t < 600 \text{ s}$  (Fig. 5. 28), para se tentar obter informação acerca da eficiência da intensidade de corrente. Os valores dos declives obtidos foram  $6,717 \times 10^{-4} \text{ g.C}^{-1}$  e  $1,398 \times 10^{-4} \text{ g.C}^{-1}$ , respectivamente. Considerando a passagem dos 3 electrões que são necessários para se obter crómio metálico o valor de declive teórico esperado será de  $1,796 \times 10^{-4} \text{ g.C}^{-1}$ . Obviamente que no primeiro intervalo de tempo considerado o declive encontrado é muito superior, o que poderá indicar que se está a depositar algo mais para além do crómio metálico ou que o filme não é constituído por crómio metálico, possivelmente um produto insolúvel de crómio Cr(II) como proposto anteriormente. A comparação do valor teórico com o valor obtido no segundo intervalo de tempo ( $1,398 \times 10^{-4} \text{ g.C}^{-1}$ ) corresponde a uma eficiência de corrente de 77,8 %. Estes dados reforçam a hipótese proposta aquando do estudo com

cristal de ouro de que a deposição de crómio neste líquido é composta por uma mistura de crómio não metálico e crómio metálico.

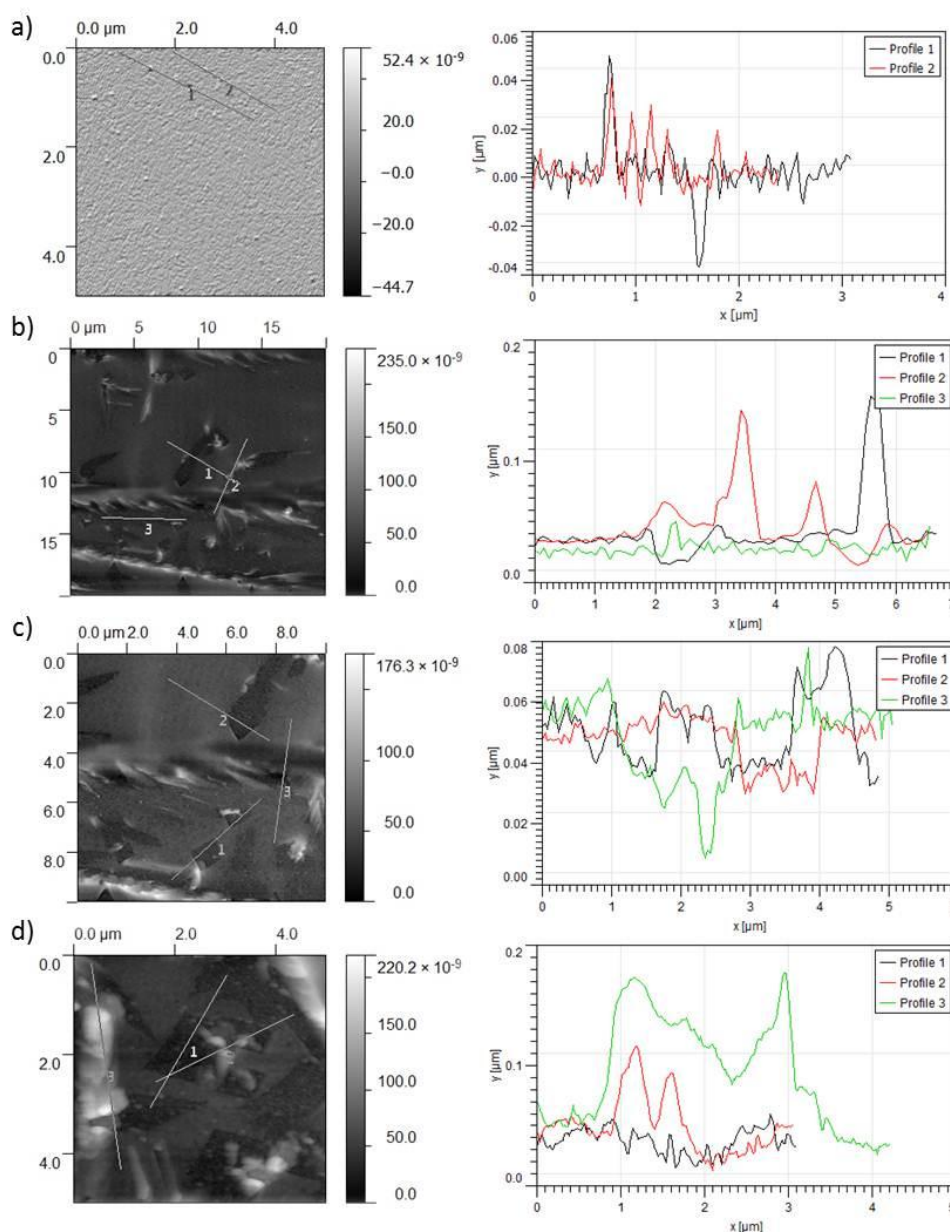
O valor de massa total depositada obtida por medições directas das curvas de admitância do cristal seco antes e após a deposição (Fig. 5. 29) foi de 1,63  $\mu\text{g}$ .



**Fig. 5. 29 – Espectros de impedância acústica  $U - f$  do cristal seco antes da modificação com platina, após modificação com platina e após deposição do crómio.**

O valor de massa depositada encontrado através do método descrito anteriormente é muito inferior ao encontrado nas representações  $\Delta m = f(t)$  e  $\Delta m = f(Q)$ . Uma possível explicação para este facto poderá ser a perda de parte do depósito ou a remoção de resíduos de líquido iónico agarrado ao cristal após lavagem com água ultra-pura.

As diferenças são notórias quando se comparam as imagens de AFM do cristal de ouro com filme de platina (Fig. 5. 30(a)) com o mesmo cristal após o salto de potencial de -1,84 V durante 10 minutos com a mistura 1 (Fig. 5. 30(b,c,d)).



**Fig. 5.30** – Imagens de AFM da superfície do cristal de quartzo revestido com ouro e depositado com platina a) antes da modificação com crómio (magnitude:  $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$ ) e respectivo perfil de altura; b) a d) após experiência cronoamperométrica com a mistura 1 a  $60^\circ\text{C}$  e seus perfis de altura, magnitudes: b)  $20 \times 20 \mu\text{m}$ ; c)  $10 \times 10 \mu\text{m}$ ; d)  $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$ .

Verifica-se que se forma um depósito não uniforme composto por duas morfologias e texturas diferentes: uma que forma um filme mais homogéneo e outra que se caracteriza pela formação de grandes aglomerados que chegam a atingir a espessura de  $0,125 \mu\text{m}$ . A primeira morfologia poderá ser o resultado da interacção da ponta do AFM com a amostra, que leva a que a imagem tenha pouca qualidade. No entanto o mesmo tipo de depósito é também observado aquando da utilização de macroelectrodo de GC no estudo voltamétrico da mistura 1 (Fig. 4.5 e Fig. 4.2).

As imagens SEM apresentadas na Fig. 5. 31 mostram que não é possível distinguir entre os núcleos de ouro, platina e crômio. Revelam ainda a existência na superfície, após a experiência cronoamperométrica, de diferentes morfologias do depósito, uma que possivelmente será constituída por núcleos semi-esféricos (Fig. 5. 31(c)) e outra composta por um filme mais homogêneo (Fig. 5. 31(d)) (como também se observa nas imagens de AFM da Fig. 5. 30).

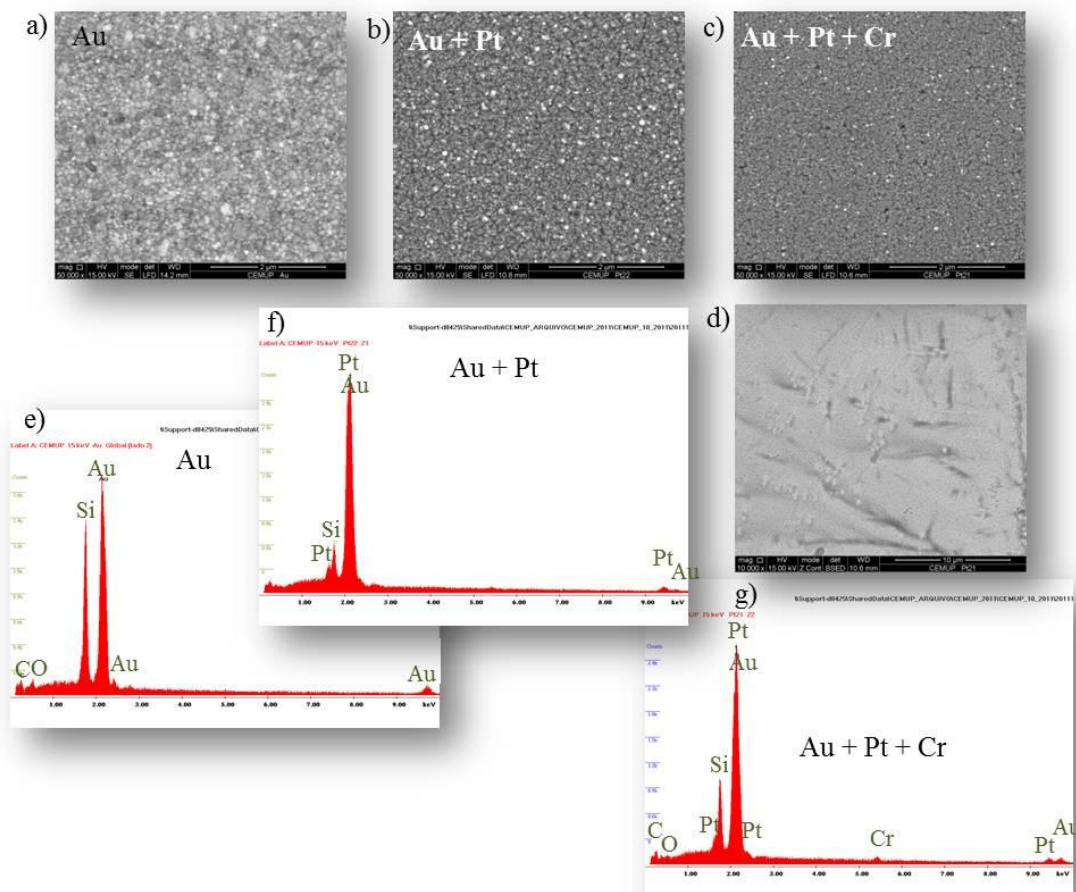


Fig. 5. 31 – a) g) Imagens SEM de um cristal de quartzo revestido a: a) ouro (ampliação 50 000  $\times$ ); b) ouro com filme de platina (ampliação 50 000  $\times$ ); c) e d) ouro com filme de platina após a realização do estudo cronoamperométrico com a mistura 1 a-1,40 V durante 10 minutos ( $T = 60^\circ\text{C}$ ) (ampliações: c) 50 000  $\times$  e d) 10 000  $\times$ ); e) a g) Microanálise das zonas assinaladas: h) Cristal revestido a ouro; i) cristal revestido a ouro com filme de platina; j) cristal revestido a ouro com filme de platina após salto de potencial com mistura 1.

### 5.3. Mistura 2 – 2,5:1 (ChCl:Cr) + 20 % H<sub>2</sub>O

#### 5.3.1. Estudo da deposição de crômio em cristais de quartzo recobertos com filme de ouro

Os resultados obtidos do estudo de EQCM em simultâneo com a voltametria cíclica com um cristal de quartzo revestido com ouro encontram-se na Fig. 5. 32.

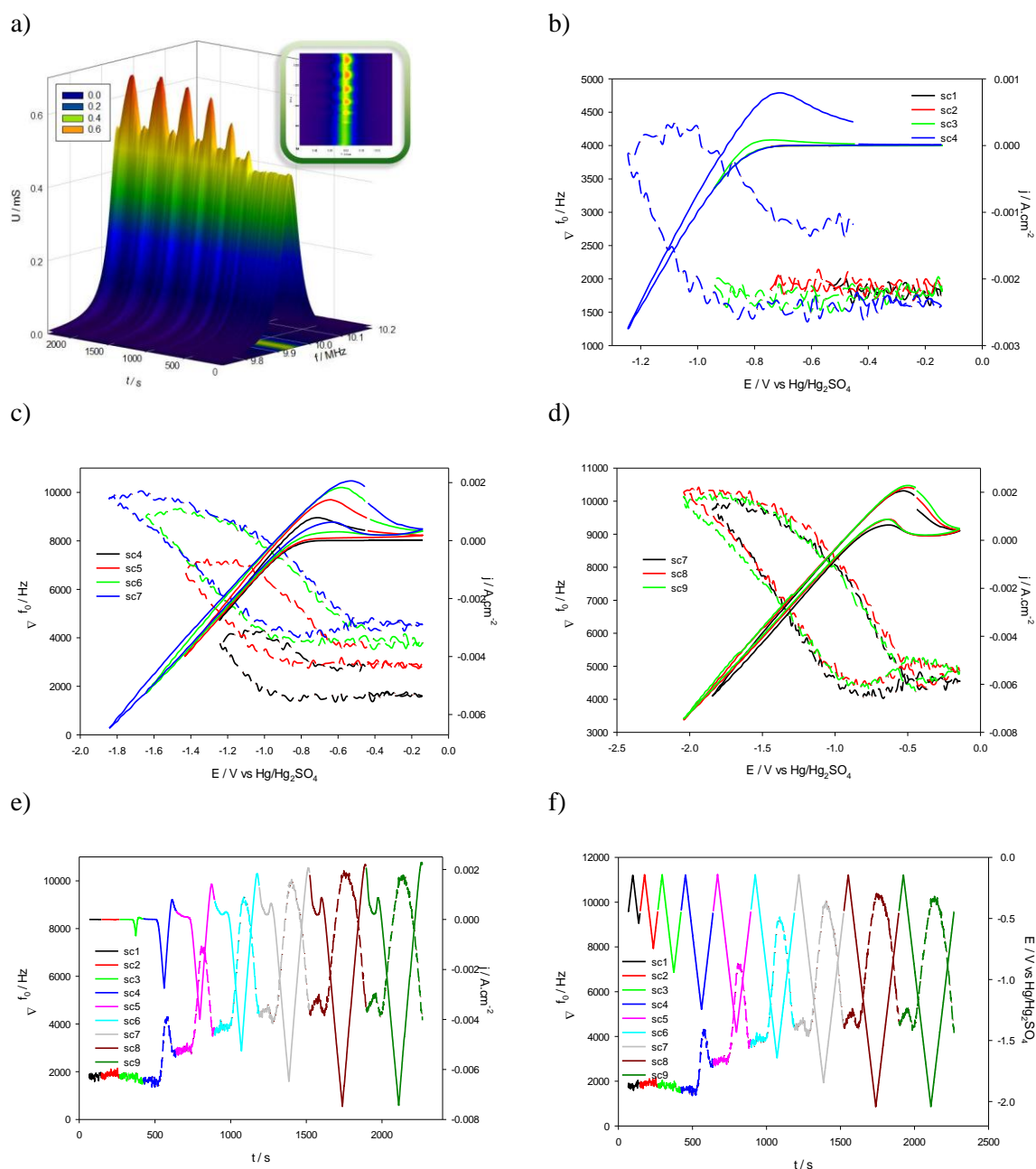
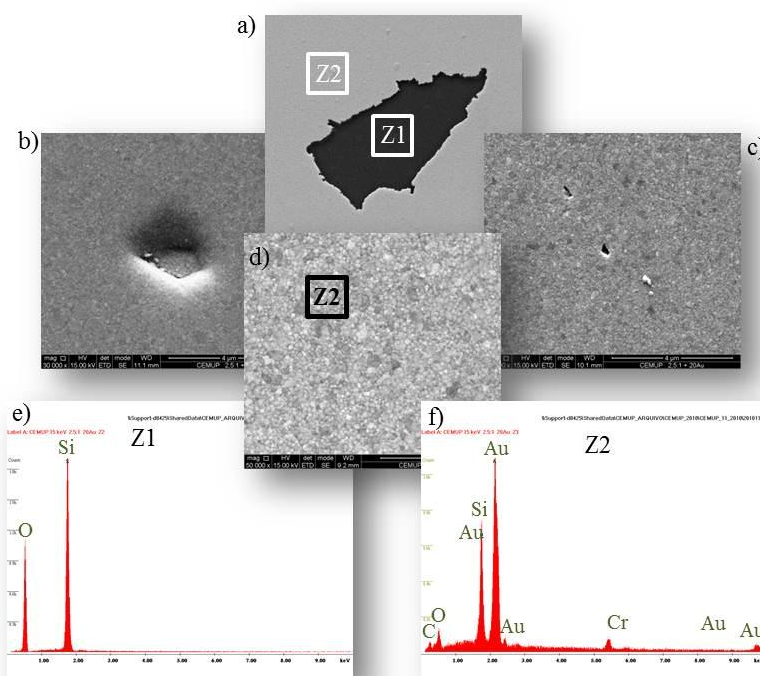


Fig. 5. 32 – Resultados da impedância acústica (EQCM) obtidos simultaneamente com voltamogramas cíclicos num cristal de ouro com mistura 2, a uma velocidade de 10 mV.s<sup>-1</sup>, 40 °C. Conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidas durante 9 ciclos voltamétricos a) vista tridimensional e vista de topo (inserida); b) até d) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do potencial aplicado, ciclos: b) 1, 2, 3 e 4; c) 4, 5, 6 e 7; d) 7, 8 e 9. e) Variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo; f) Variação de frequência (–) e potencial aplicado em função do tempo.



Pela observação da Fig. 5. 32 verifica-se logo nos ciclos iniciais que o valor da variação de frequência é superior a 0 e iniciando-se os varrimentos a variação da frequência aumenta quando o potencial é varrido no sentido negativo, diminuindo quando o sentido do varrimento de potencial é invertido. Este aumento de  $\Delta f_0$  indica que ocorre remoção de massa da superfície, e provavelmente do revestimento de ouro ou de alguma espécie que adsorva inicialmente. A variação de frequência nunca chega a atingir, neste caso, valores negativos, o que significa que se ocorrer algum tipo de deposição ela nunca será superior ao material removido da superfície. Contrariamente ao que ocorreu para a mistura 1, em que os cristais revestidos com ouro revelaram-se bastante úteis no estudo electroquímico, para a mistura 2 já não é o caso, podendo-se concluir que esta superfície não é a mais adequada para estudar por EQCM a deposição de crómio a partir desta mistura.

A imagem SEM apresentada na Fig. 5. 33 revela a existência de buracos na superfície do ouro que comprova que realmente ocorre a remoção deste, embora seja possível encontrar crómio metálico pela microanálise realizada da zona 2, não se distinguindo através da imagem. Os resultados mostram que não é possível realizar estudos voltamétricos deste líquido com superfície do ouro.



**Fig. 5. 33 – a) a d) Imagens SEM de um cristal de quartzo revestido com ouro após a realização de nove ciclos voltamétricos ( $10 \text{ mV.s}^{-1}$ ) com a mistura 2 (2,5:1  $\text{ChCl:Cr}$ ) a  $40^\circ \text{C}$ . Ampliações: a) 5 000  $\times$ ; b) 30 000  $\times$ ; c) 30 000  $\times$ ; d) 50 000  $\times$ . e) e f) microanálises das zonas assinaladas.**



### 5.3.2. Estudo da deposição de crómio em cristais de quartzo recobertos com filme de platina

Os resultados do estudo do EQCM em simultâneo com a voltametria cíclica num cristal de platina utilizando a mistura 2 são apresentados na Fig. 5. 34.

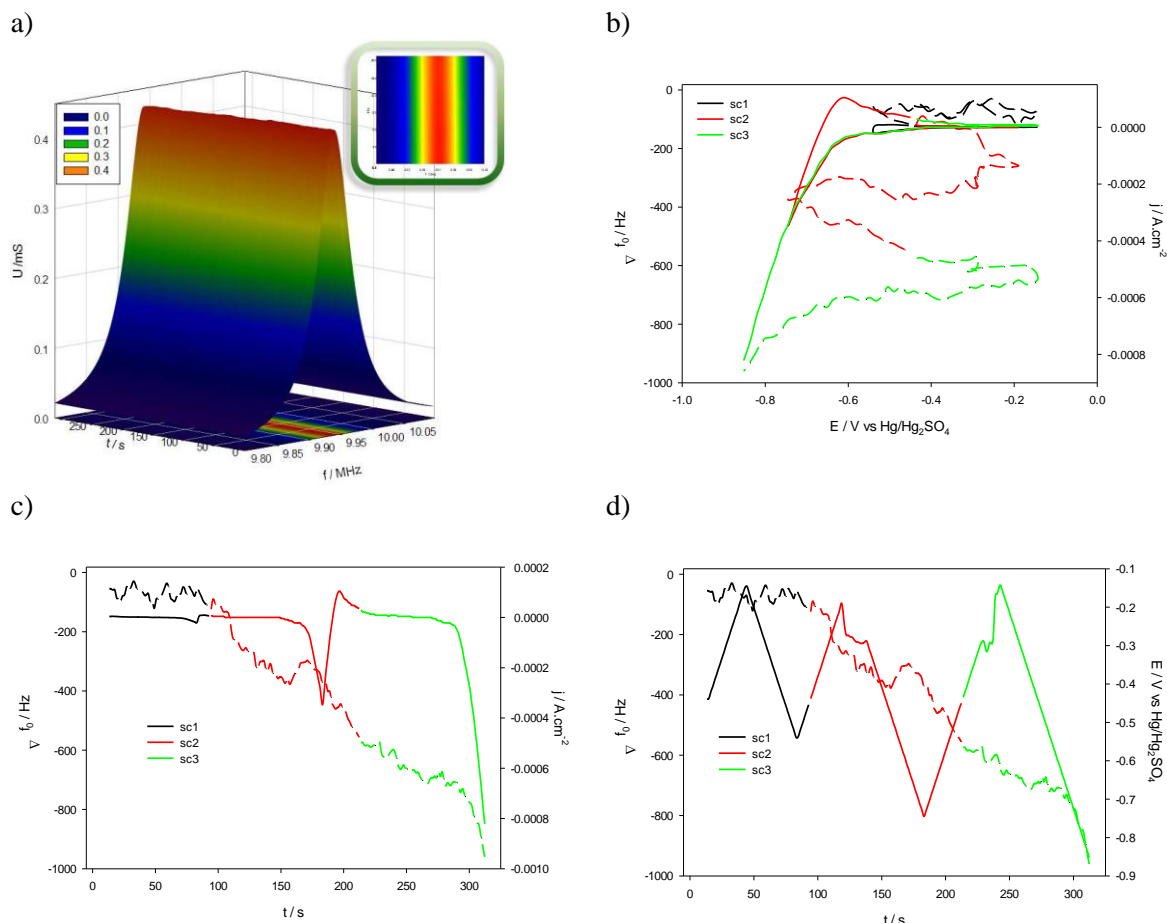


Fig. 5. 34 – Dados da impedância acústica (EQCM) obtidos simultaneamente com voltamogramas cíclicos num cristal de ouro à velocidade de  $10\text{ mV.s}^{-1}$ ,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos durante três ciclos voltamétricos: a) vista tridimensional (inserida vista tridimensional vista de cima); b) Variação da frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do potencial aplicado; c) Variação da frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo; d) Variação de frequência (---) e do potencial aplicado (–) em função do tempo decorrido.

Devido a um problema de picos de corrente da instalação eléctrica do laboratório só foi possível realizar nesta experiência 3 ciclos, terminando o último ciclo a um potencial de  $-0,85\text{ V}$ . Devido à escassez de cristais de platina não foi possível repetir esta experiência. De qualquer modo contrariamente ao que ocorreu com os cristais de ouro, nestes observa-se desde o segundo ciclo uma diminuição da variação de frequência.

Apesar dos valores de admitância serem ligeiramente superiores aos obtidos com a mistura 1, obtendo-se no início um valor de pico ( $U_{pico}$ ) de  $0,44\text{ mS}$  e um factor  $Q$  igual a 160, estes valores são ainda muito baixos sendo característicos de um pico de ressonância

atenuado quando comparados com os valores do cristal de platina em contacto com o ar:  $U_{\text{pico}}=16,90$  mS e factor  $Q=7574$ . A diferença dos valores da mistura 1 para a mistura 2 terão a ver com a menor viscosidade deste último líquido, sendo no entanto as observações consistentes com as perdas mecânicas intrínsecas associadas com a interface entre o líquido iónico e o cristal.

A variação de frequência ( $\Delta f_0$ ) em função do potencial ( $E$ ) revela que, quando o varrimento do potencial varia no sentido dos valores mais negativos, a variação da frequência começa a diminuir ligeiramente a partir principalmente do início do segundo ciclo, o que corresponde a um aumento de massa no cristal e consequentemente a uma modificação da superfície desde este potencial. Esta diminuição continua mesmo após a inversão do potencial, sendo no entanto mais acentuada no terceiro ciclo após o potencial de  $-0,64$  V, valor este que coincide com o início da subida de corrente de redução e da deposição do crómio. Surpreendentemente este valor de início de diminuição mais acentuada de  $\Delta f_0$  é muito próximo do encontrado para a mistura 1.

Da observação da Fig. 5. 34(a) é evidente que o pico da curva de admitância praticamente não sofre alteração quer em termos da sua amplitude como na sua forma. Este facto é confirmado pela variação do factor  $Q$  que no conjunto de todos os ciclos varia entre 160,7 e 154,4, verificando-se que a largura dos picos a meia altura não varia mais do que 4,1 %. Outro dado que reforça ainda mais esta observação reside na boa correlação apresentada entre os valores experimentais e os encontrados pelo ajuste numérico que fornecem uma medida semi-quantitativa da confiança o modelo numérico. Por uma questão de facilidade de leitura dos resultados apresenta-se na Fig. 5. 35 a comparação entre os valores de factor  $Q$  experimentais e os calculados obtidos para o varrimento 3. Deste modo é possível fazer-se a conversão da variação da frequência de pico ( $\Delta f_0$ ) em variações de massa ( $\Delta m$ ) através da equação de Sauerbrey.

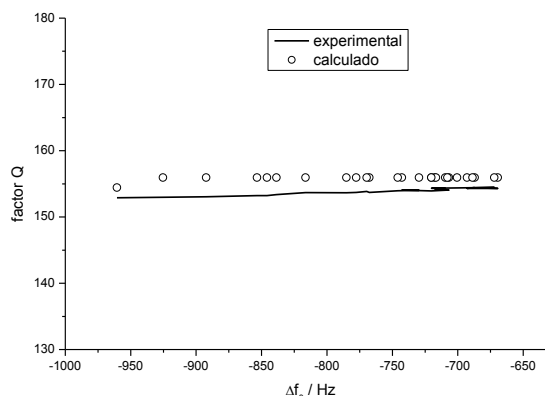


Fig. 5. 35 – Resultados do factor Q obtidos em função  $\Delta f_0$ . (o) valores de factor Q obtidos directamente da medição; (—) valores de factor Q calculados através do melhor ajuste numérico.

A Fig. 5. 36 relaciona a variação de massa do crómio depositado no cristal de platina com o potencial aplicado, varrendo o potencial no sentido negativo.

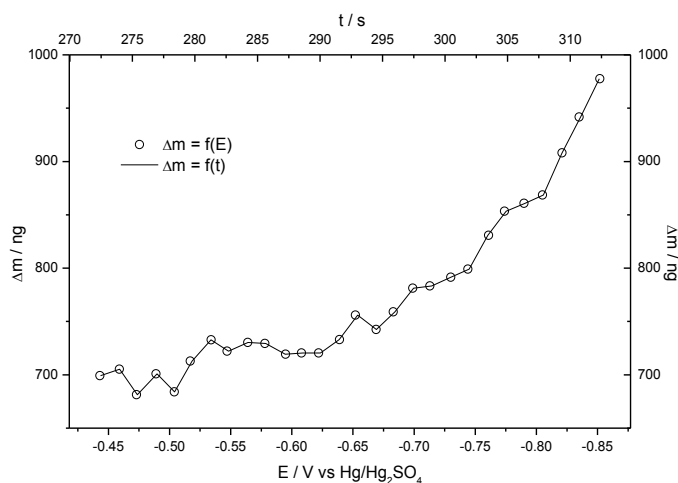


Fig. 5. 36 – Variação de massa durante o 3º varrimento da voltametria cíclica no sentido directo (sentido negativo do potencial) em função do potencial (o) e do tempo (—).

A Fig. 5. 36 mostra que a variação de massa permanece praticamente constante até ser atingido o potencial -0,65 V (294 s), após o qual se observa uma subida acentuada da quantidade de material depositado, atingindo um valor de 0,978  $\mu\text{g}$  ao potencial de -0,85 V.

A relação entre  $\Delta m$  e a raiz quadrada do tempo ( $t^{1/2}$ ) deverá ser linear se o processo for controlado por difusão, o que pela observação da Fig. 5. 37(a) não se verifica. A relação entre  $\Delta m$  e a carga (Q) que passa (Fig. 5. 37(b)) poderá fornecer informação acerca da eficiência de corrente por comparação do declive desta representação com o valor teórico calculado a partir da lei de Faraday.

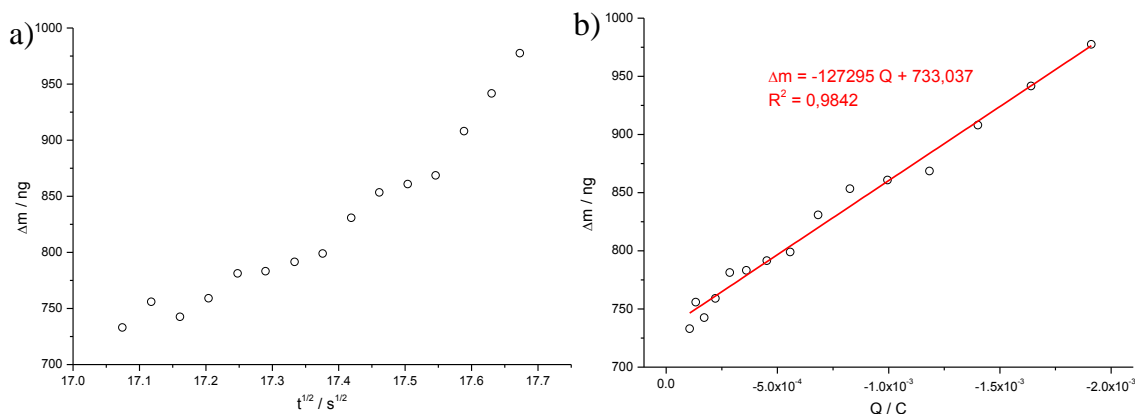


Fig. 5. 37 – Variação de massa ( $\Delta m$ ) em função de: a)  $t^{1/2}$ ; b) carga ( $Q$ ) para o intervalo de potencial [-0,20; -0,41] V do terceiro varrimento (Direcção do varrimento de potencial no sentido dos valores negativos).

Tendo em conta os potenciais pouco negativos envolvidos, não se poderá comparar o valor do declive experimental ( $1,27 \times 10^{-4} \text{ g.C}^{-1}$ ) com os declives teóricos apresentados na Tabela 5. 1 para o cálculo da eficiência de corrente, pois os valores teóricos são baseados na massa molar do Cr(0). A estes potenciais a reacção de redução envolvida será provavelmente a de Cr(III) a Cr(II) não se obtendo portanto crómio metálico depositado neste intervalo de potenciais.

Se se considerar que a estes potenciais já existe algum crómio metálico, então  $n=3$  ( $\text{Cr(III)} \xrightarrow{n=1} \text{Cr(II)} \xrightarrow{n=2} \text{Cr(0)}$ ;  $\text{Declive}_{\text{teórico}} = 1,80 \times 10^{-4} \text{ g.C}^{-1}$ ) e estamos perante uma eficiência de corrente de 70,6 %. Como forma de ajudar a excluir uma das hipóteses, procedeu-se à análise SEM do cristal obtido após a experiência, sendo apresentadas as imagens na Fig. 5. 38.

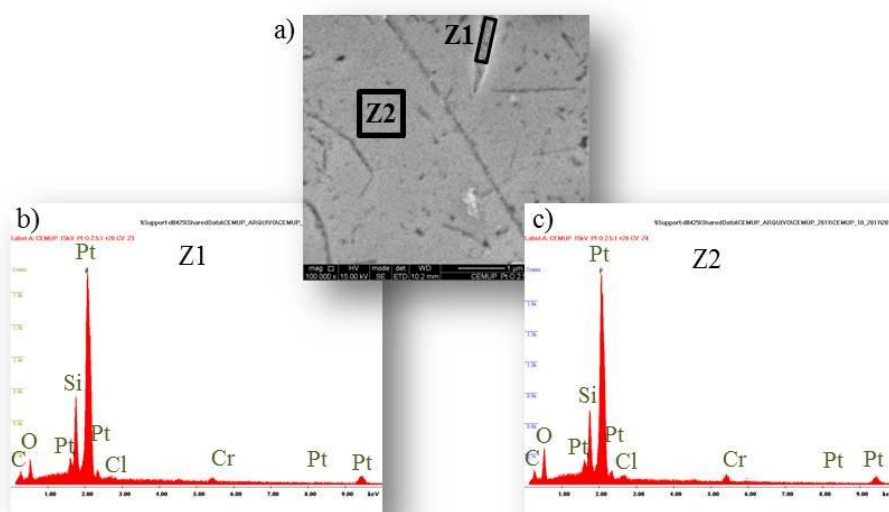
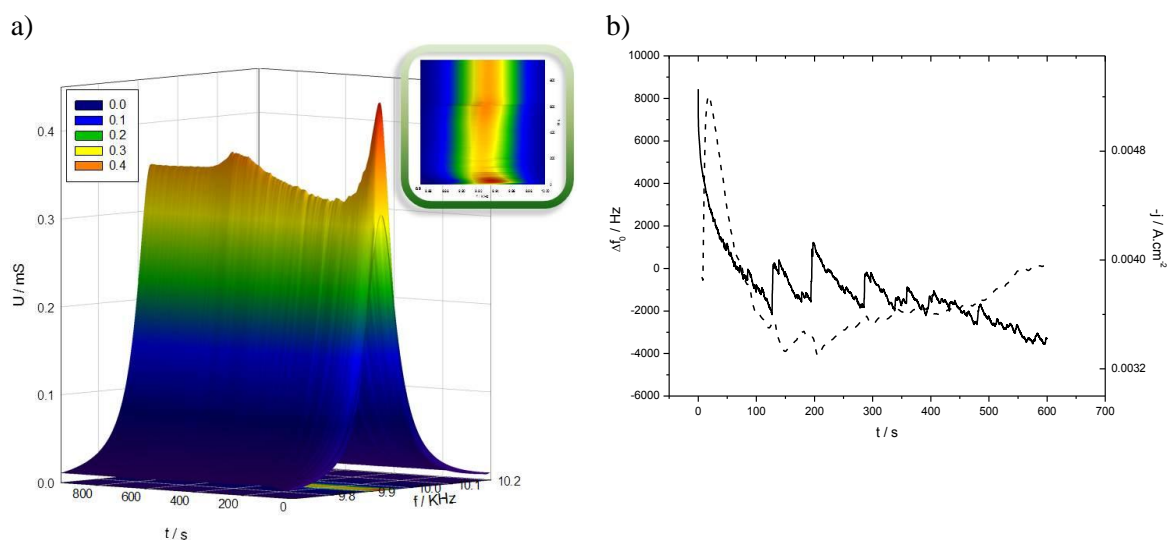


Fig. 5. 38 – a) Imagem SEM de um cristal de platina após a realização de 3 ciclos voltamétricos (ampliação: 100 000  $\times$ ) e respectiva microanálise das zonas assinaladas b) Z1; c) Z2.

Apesar de a imagem SEM apresentada na Fig. 5. 38 ter uma ampliação de 100 000  $\times$ , não é possível visualmente distinguir depósitos de crómio na superfície do cristal de platina, no entanto a microanálise realizada a duas zonas distintas revelou que ele se encontra presente, assim como o oxigénio e o cloro. O facto de ser perceptível a presença de cloro e oxigénio sugere que o depósito que se forma no intervalo de potenciais até -0,85 V não é de Cr(0).

De modo a verificar se a potenciais mais elevados não ocorre a remoção de platina da superfície do cristal de quartzo realizou-se uma experiência cronoamperométrica com este cristal procedendo-se a um salto de potencial de -1,84 V durante 10 minutos, sendo os resultados apresentados na Fig. 5. 39.

A Fig. 5. 39 revela que, logo no início do salto de potencial, ocorre um aumento da variação de frequência, traduzindo-se este aumento em perda de platina da superfície do cristal ou desadsorção de alguma espécie de Cr(III). Este resultado demonstra que não é possível utilizar-se potenciais muito negativos com o cristal de platina quando se utiliza a mistura 2, sendo no entanto possível utilizar esta superfície em intervalos de potencial mais pequenos. As imagens SEM apresentadas na Fig. 5. 40 comprovam a existência de falhas de platina na superfície do cristal mas apesar disso ainda é possível verificar a presença de crómio depositado.



**Fig. 5. 39 – Resultado de impedância acústica (EQCM) para estudo cronoamperométrico em cristal de platina para a mistura 2 (40 °C). Potencial aplicado -1,84 V durante 10 minutos. a) Conjunto de 30 curvas de admitância obtidas durante o salto de potencial – representação tridimensional e vista de cima (inserida); b) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (–) em função do tempo decorrido.**

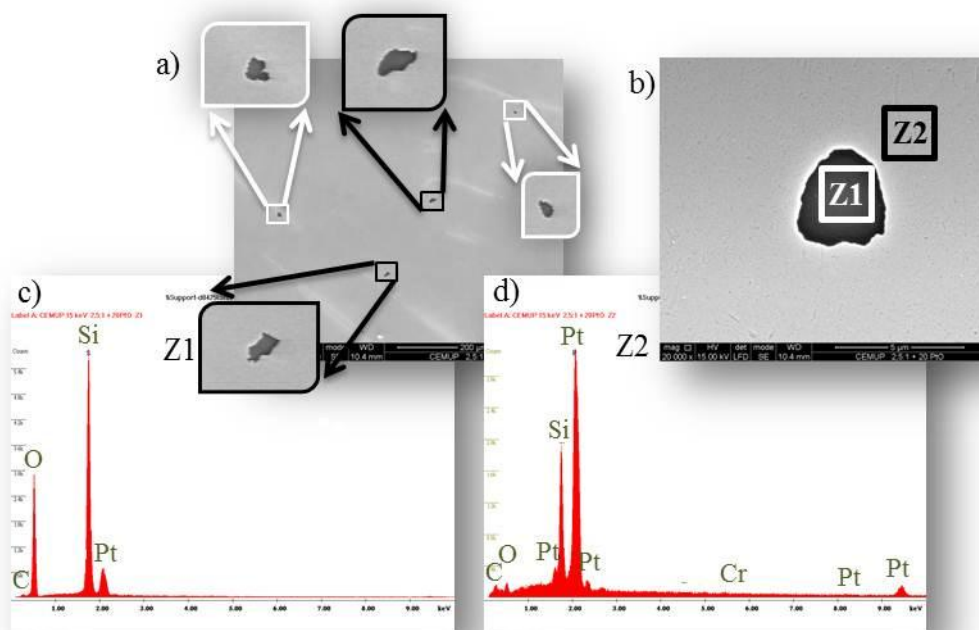


Fig. 5. 40 – a) e b) Imagens SEM do cristal de platina após a experiência cronoamperométrica com mistura 2. Ampliações: a) 600 ×; b) 20 000 ×; c) e d) Microanálise das zonas assinaladas: c) Z1; d) Z2.

### 5.3.3. Estudo da deposição de crómio em cristais de quartzo recobertos com filme de ouro em que é depositado um filme de platina

Os resultados do estudo do EQCM em simultâneo com a cronoamperometria (salto de potencial a -1,84 V durante 10 minutos) num cristal de ouro depositado com platina utilizando a mistura 2 são apresentados na Fig. 5. 41.

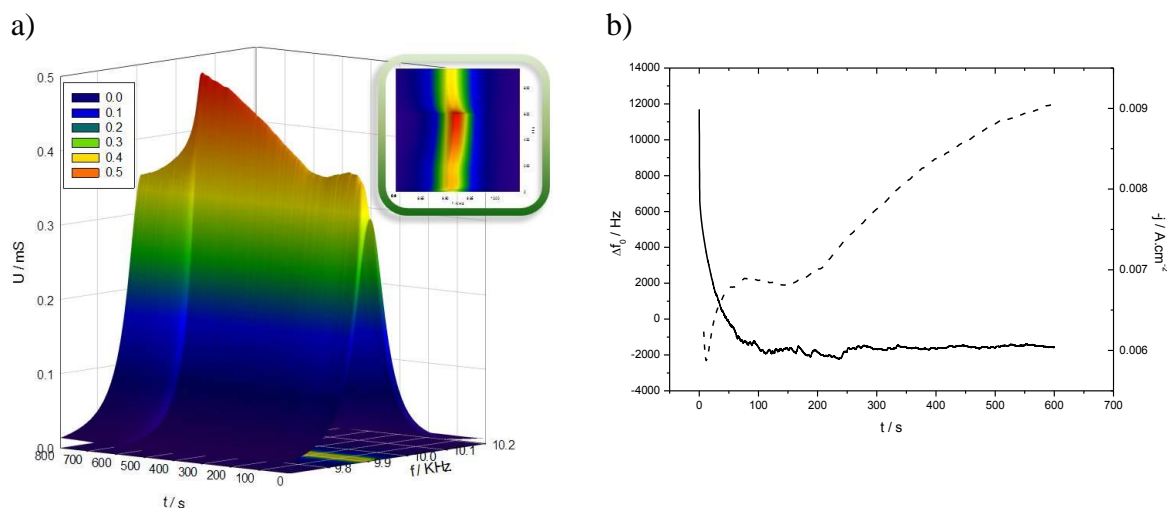


Fig. 5. 41 – Resultado de impedância acústica (EQCM) para estudo cronoamperométrico em cristal de de ouro depositado posteriormente com platina para a mistura 2 (40 °C). Potencial aplicado -1,84 V durante 10 minutos. a) Conjunto de 30 curvas de admitância obtidas durante o salto de potencial – representação tridimensional e vista de cima (inserida); b) variação de frequência (---) e intensidade de corrente (--) em função do tempo decorrido.

Pela observação da Fig. 5. 41 verifica-se uma diminuição de  $\Delta f_0$  até serem atingidos os primeiros 10 segundos a partir dos quais é observado um aumento acentuado, o que se traduz na remoção de filme da superfície. As imagens SEM apresentadas na Fig. 5. 42 revelam que a referida remoção deverá ser maioritariamente da platina depositada.

Enquanto as imagens de electrões secundários (SE) fornecem uma informação muito superficial da superfície, as imagens de electrões rectro-difundidos (BSED) dão informação em profundidade do depósito da superfície, além de ajudar a distinguir elementos com diferentes massas atómicas (elementos com massas atómicas mais elevadas aparecem num tom mais claro, enquanto que elementos com massas atómicas mais baixas surgem com tonalidade mais escura). Assim como se pode observar pelas imagens da Fig. 5. 42, uma vez que apenas se observam diferenças na superfície nas imagens SE (Fig. 5. 42(a,c)) significa que as alterações ao depósito são muito superficiais, não se conseguindo distinguir nas imagens de rectro-difundidos (Fig. 5. 42(b)). A comparação entre as imagens de electrões secundários (SE) e electrões rectro-difundidos (BSED) fornece informação neste caso de que as alterações que se observam são muito superficiais.

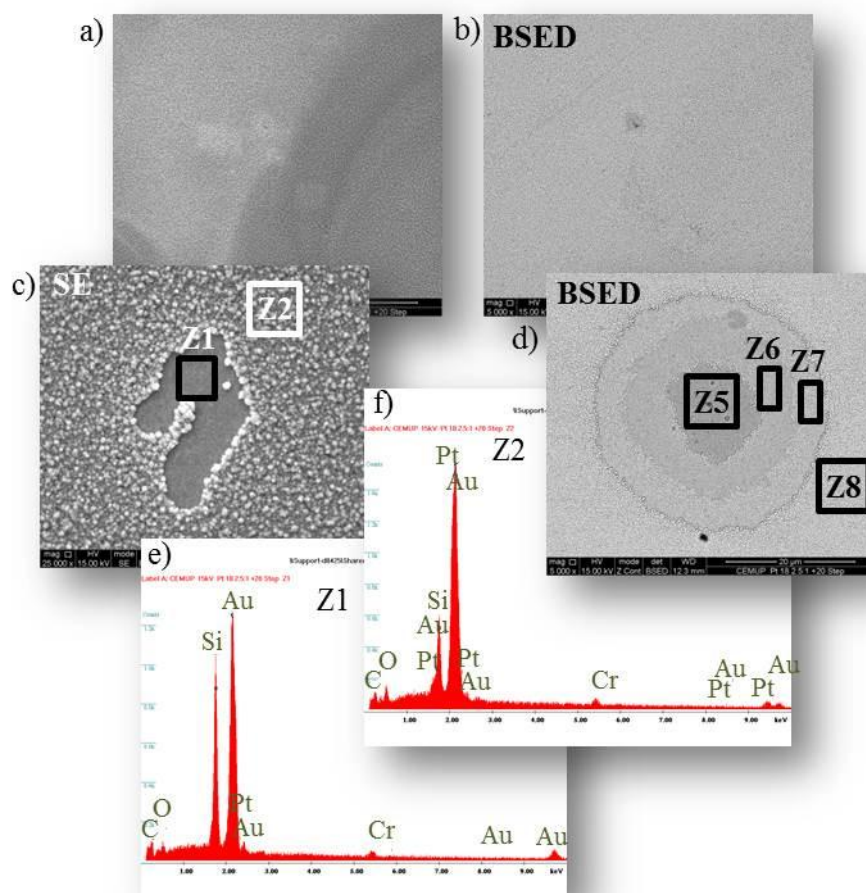


Fig. 5. 42 – a) a d) Imagens SEM de um cristal de ouro depositado com platina após a realização do estudo cronoamperométrico com a mistura 2 a-1,40 V durante 10 minutos ( $T = 40^{\circ}\text{C}$ ). SE – imagem de electrões secundários; BSED – imagem de electrões rectro-difundidos, Ampliações: a); b) e d) 5 000  $\times$ ; c) 25 000  $\times$ ; e) a f) Microanálise das zonas e) Z1 e f) Z2.

Apenas se mostram as microanálises das zona 1 e 2 pois o aspectos das outras zonas é idêntica. A microanálise realizada na zona 5 é semelhante à obtida para a zona 1, cuja composição, praticamente, não apresenta presença de platina, o que significa que nestes locais houve remoção de depósito de platina. Todas as outras zonas são semelhantes relativamente à microanálise, sendo a quantidade relativa de crómio presente praticamente constante. independentemente da zona escolhida para realizar a microanálise, o que significa que apesar da perda de massa da superfície ser muito significativa não é suficiente para remover, pelo menos totalmente, o crómio depositado.



## Bibliografia

1. Abbott, A.P., G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, *Chemistry – A European Journal* 10 (2004) 3769-3774
2. Martín, A.J., A.M. Chaparro, L. Daza, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 65-70
3. Abbott, A.P., S. Nandhra, S. Postlethwaite, E.L. Smith, K.S. Ryder, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 3735-3743
4. Hillman, A.R., I. Efimov, K.S. Ryder, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 16611-16620
5. Abbott, A.P., J.C. Barron, G. Frisch, S. Gurman, K.S. Ryder, A. Fernando Silva, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 10224-10231
6. Schneider, O., A. Bund, A. Ispas, N. Borissenko, S. Zein El Abedin, F. Endres, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 7159-7168
7. Abbott, A.P., K. El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 4269-4277
8. Smith, E.L., J.C. Barron, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Analytical Chemistry* 81 (2009) 8466-8471
9. Abbott, A.P., J.C. Barron, K.S. Ryder, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 87 (2009) 201-207
10. Song, Y.B., D.T. Chin, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 349-356



## Capítulo 6 – Conclusões e perspectivas futuras

### 6.1. Conclusões finais

A electrodeposição de crómio a partir dos banhos contendo cloreto de colina e crómio trivalente envolve dois passos de redução consecutivos de Cr(III) a Cr(II) e deste para Cr(0).

Na mistura 1:2 (ChCl:Cr – mistura 1) a redução inicia-se a partir do complexo  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (que neste líquido se encontra em maior percentagem), que se encontra possivelmente adsorvido na superfície do eléctrodo, como é indicativo o valor do potencial de redução. A formação reversível de Cr(II) observa-se para velocidades de varrimento elevadas. Propõe-se que o Cr(II) formado sofra uma reacção adicional que leva à formação de um precipitado estável e insolúvel na superfície do eléctrodo que inibe a continuação da reacção. A camada formada não é totalmente inibidora, podendo observar-se a formação, em pequena escala, de núcleos de Cr(0). Não se conseguiu identificar se estes núcleos se formam a partir de iões de Cr(II) solúveis ou se directamente de um complexo de Cr(III) diferente, possivelmente  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ .

Qualquer que seja o mecanismo envolvido, ele resultará de um processo lento abrangendo espécies de Cr(II), podendo ser a redução lenta de Cr(III) a Cr(II) ou a formação do composto insolúvel na superfície do eléctrodo.

Foi possível observar e analisar por SEM o depósito que “passiva” a superfície dos eléctrodos de GC, verificando-se que apresenta uma estrutura não uniforme, que forma flocos e apresenta fissuras e nódulos esféricos, e cuja composição envolve cloro, crómio e oxigénio. Os nódulos esféricos correspondem, muito provavelmente, a crómio metálico enquanto a estrutura em forma de flocos ou rede com fissuras corresponde a um produto estável e insolúvel, possivelmente de Cr(II). O depósito obtido com esta mistura a potenciais mais catódicos apresenta igualmente duas morfologias diferentes, uma em forma de flocos e outra em forma de núcleos semi-esféricos e apresenta coloração preta. Estas observações sugerem que ocorrem dois processos que competem entre si, um que tem início no complexo em maior predominância, o  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  e que dá origem ao depósito em flocos, e outro que poderá resultar da redução dos iões de Cr(II) solúveis produzidos aquando da redução deste complexo e/ou da redução em dois passos

consecutivos de um complexo que estará presente em menor quantidade e que poderá ser o  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  que dará origem à formação dos núcleos semi-esféricos. Esta hipótese é reforçada pelo estudo cronoamperométrico realizado com a mistura 1.

O estudo cronoamperométrico foi tentativamente analisado utilizando-se vários modelos de nucleação e crescimento. Deste estudo e para a mistura 1 concluiu-se que a densidade de corrente total apresenta contribuição de um processo de adsorção que ocorre simultaneamente ao processo de nucleação. Nesta mistura, o mecanismo de nucleação ocorre segundo uma nucleação instantânea com crescimento 2D controlado pela incorporação de ad-átomos na periferia dos núcleos em crescimento. Para potenciais mais catódicos, foi possível observar uma subida da densidade de corrente a tempos mais longos, concluindo-se que esta subida poderá ser o resultado de uma nucleação progressiva com crescimento 3D também controlada pela incorporação de ad-átomos na malha cristalina. O depósito obtido com a mistura 1 é preto e constituído por duas morfologias distintas, uma em forma de flocos e outra em forma de núcleos bem definidos. A sugestão é a de que o mecanismo instantâneo com crescimento 2D controlado pela incorporação de adátomos na periferia dos núcleos e tendo em conta a sobreposição destes seja o que dá origem ao depósito em forma de flocos correspondendo ao composto estável de Cr(II), enquanto a nucleação progressiva com crescimento 3D é a responsável pelo surgimento de núcleos semi-esféricos na superfície do eléctrodo, a potenciais mais catódicos.

O estudo de espectroscopia de impedância acústica (QCM) em simultâneo com a voltametria cíclica revelou que, quando são utilizados cristais de quartzo revestidos com ouro, a deposição do composto estável de Cr(II) inicia-se desde cedo (-0,79 V) durante a redução de Cr(III) a Cr(II).

O estudo voltamétrico com cristais de platina revelou remoção de parte desta da superfície do cristal, assim como o estudo cronoamperométrico realizado com estes cristais, o que nas condições utilizadas, levou à conclusão de que os cristais de platina não constituem uma boa superfície para estudo por EQCM da mistura 1.

Um alternativa à utilização de cristais de quartzo recobertos com platina, é a utilização de cristais de ouro recobertos com platina, cujos resultados de EQCM em simultâneo com cronoamperometria são significativamente diferentes dos obtidos quer com superfície de ouro quer com cristais de platina originais.

Apesar disto, o depósito obtido, tanto em cristais recobertos com ouro como com platina, não é uniforme. A constituição deste depósito também inclui quantidades

significativas de cloro, crómio e oxigénio, não sendo portanto crómio metálico. A elevada heterogeneidade do depósito foi comprovada quer pelas medições de impedância acústica, quer pelas imagens de AFM e SEM.

No estudo electroquímico da mistura 2,5:1 ( $\text{ChCl}:\text{Cr}$ ) + 20 % de  $\text{H}_2\text{O}$  – mistura 2) os resultados são bastante diferentes, não se observando a deposição de produtos de  $\text{Cr(II)}$  que passivem a superfície do eléctrodo. Esta observação será devida muito provavelmente ao complexo predominante nesta mistura ser diferente, produzindo-se  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  e/ou  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  quando existe na mistura maior quantidade de água.

O depósito obtido com a mistura 2 apresenta aspecto brilhante e é constituído apenas por núcleos semi-esféricos iguais em forma aos observados na mistura 1, e cuja composição é essencialmente constituída por crómio metálico, apresentando vestígios de cloro e oxigénio que deverão ser o resultado de impurezas provenientes do líquido, ou no caso do oxigénio da própria constituição da superfície de GC. Para esta mistura o mecanismo de nucleação e crescimento encontrado foi o de uma nucleação progressiva com crescimento 3D controlado pela incorporação de adátomos na malha cristalina e tendo em conta a sobreposição dos núcleos para potenciais menos negativos, o mesmo encontrado para a mistura 1 aquando da subida da corrente a tempos mais elevados. A potenciais mais catódicos o mecanismo de nucleação mantém-se em progressivo, mas o crescimento dos núcleos passa a ocorrer de uma forma bidimensional. Nesta mistura também é possível observar a contribuição do processo de adsorção, mas com uma extensão bastante mais reduzida, devido provavelmente à menor quantidade do complexo neutro  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

Surpreendentemente os resultados da mistura 2 de QCM em simultâneo com voltametria cíclica utilizando cristais recobertos com ouro mostram que ocorre remoção de parte do filme de ouro, o que não se observa com os cristais de quartzo recobertos com platina. Nestes é observado um aumento de massa depositada no cristal desde o momento em que se observa o aumento da intensidade de corrente. Nos depósitos obtidos nas superfícies de platina não foi possível distinguir núcleos de crómio dos de platina, no entanto a microanálise realizada à superfície modificada revelou que o depósito é constituído essencialmente por crómio metálico.

## **6.2. Perspectivas futuras**

Tendo em vista os resultados já obtidos propõe-se, como perspectivas futuras, o estudo sistematizado e pormenorizado da influência da água nas duas misturas.

Seria ainda desejável realizar o estudo com EQCM utilizando outras condições, como potenciais menos catódicos, nos estudos com superfície de ouro e platina, principalmente nas medições que revelam remoção de parte do filme do cristal.

Em adição seria apropriado fazer uma análise EXAFS (extended X-ray absorption fine structure – espectroscopia extendida de absorção de raio-X de estrutura fina) de ambas as misturas, de modo a identificar-se os complexos de crómio (III) presentes inicialmente.

## Anexo A – Electrodeposição de platina

Inicialmente realizaram-se 50 varrimentos a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  utilizando-se uma janela de potencial de -1.00 a 0.6 V. Este procedimento mostrou-se inadequado, uma vez que se verificou a libertação acentuada de hidrogénio, ficando a superfície recoberta com platina de aspecto brilhante, mas com a formação de buracos no filme (resultados não mostrados). Posteriormente, procedeu-se à diminuição da velocidade de varrimento para  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  e do limite negativo da janela de potencial, que passou de -1,00 V para -0,75 V. Os resultados desta experiência são mostrados na Fig. 5. 43, onde estão representadas a variação da frequência de vibração do cristal e a intensidade de corrente em função do potencial aplicado, assim como a variação da frequência em função do tempo.

Pela observação dos resultados anteriores verifica-se que a diminuição da frequência de vibração, ou seja o aumento de massa de Pt depositada no cristal, dá-se num intervalo de potencial reduzido, de 0,00 a -0,40 V, que na representação da variação da frequência em função do tempo corresponde à descida acentuada da frequência. Verifica-se igualmente que existe libertação de hidrogénio à superfície o que resulta na formação de buracos como se mostra na imagem DHM referente ao depósito obtido (Fig. 5. 43(d)). Assim, foram testados dois métodos de electrodeposição de platina utilizando-se o EQCM para monitorizar o aumento da massa depositada no cristal de ouro.

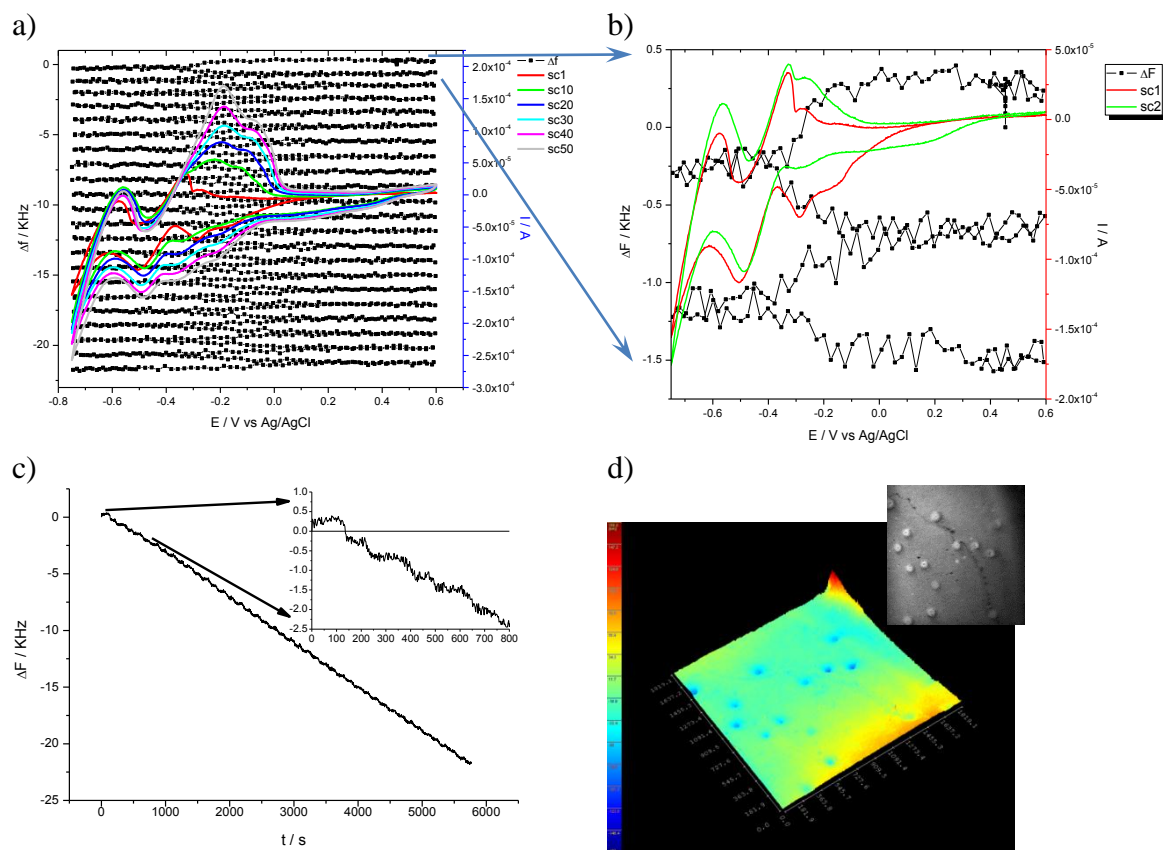


Fig. 5. 43– a) Variação da frequência de ressonância e intensidade de corrente em função do potencial aplicado para a electrodeposição de Pt em ouro; b) variação da frequência de ressonância e intensidade de corrente em função do potencial aplicado para os dois primeiros ciclos; c) variação da frequência de ressonância em função do tempo; d) imagem DHM da superfície após deposição da platina. Condições: electrólito composto por  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2 M) e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1 M), velocidade de varrimento  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , temperatura ambiente.

O primeiro método consistiu na aplicação de um potencial fixo (cronoamperometria) ao qual ocorre a diminuição da frequência de vibração do cristal. Foi escolhido para este efeito aplicar-se o potencial de  $-0,27 \text{ V}$  durante 7200 segundos. Da utilização deste método resultou num depósito de aspecto escuro e rugoso. Para se tentar obter um aspecto mais brilhante e liso procedeu-se à introdução no final deste salto de potencial de um salto de “limpeza” (stripping step), sendo a experiência repetida usando-se um salto de “limpeza” de 80 segundos a  $0,50 \text{ V}$ , após o primeiro salto de potencial. Desta experiência não resultou num depósito de boa qualidade.

O outro método testado para a electrodeposição de platina no cristal de ouro consistiu em aplicar a voltametria cíclica, mas diminuindo ainda mais a janela de potencial aplicada de tal modo que ocorra sempre a diminuição da variação da frequência (aumento da massa) do cristal, independentemente do potencial estar a ser varrido no sentido directo ou inverso, como se mostra na Fig. 5. 44 (a,b,c). Assim a janela de potencial aplicada foi de  $-0,305$  a  $-0,0128 \text{ V}$  à velocidade de varrimento de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  durante 50 ciclos. Os resultados são apresentados na Fig. 5. 44, onde é representada a variação de frequência e a



intensidade de corrente em função do potencial (a,b), a variação da frequência em função do tempo (c), uma imagem DHM do depósito obtido após os 50 ciclos e conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos, em vista tridimensional (e) e vista de topo (f).

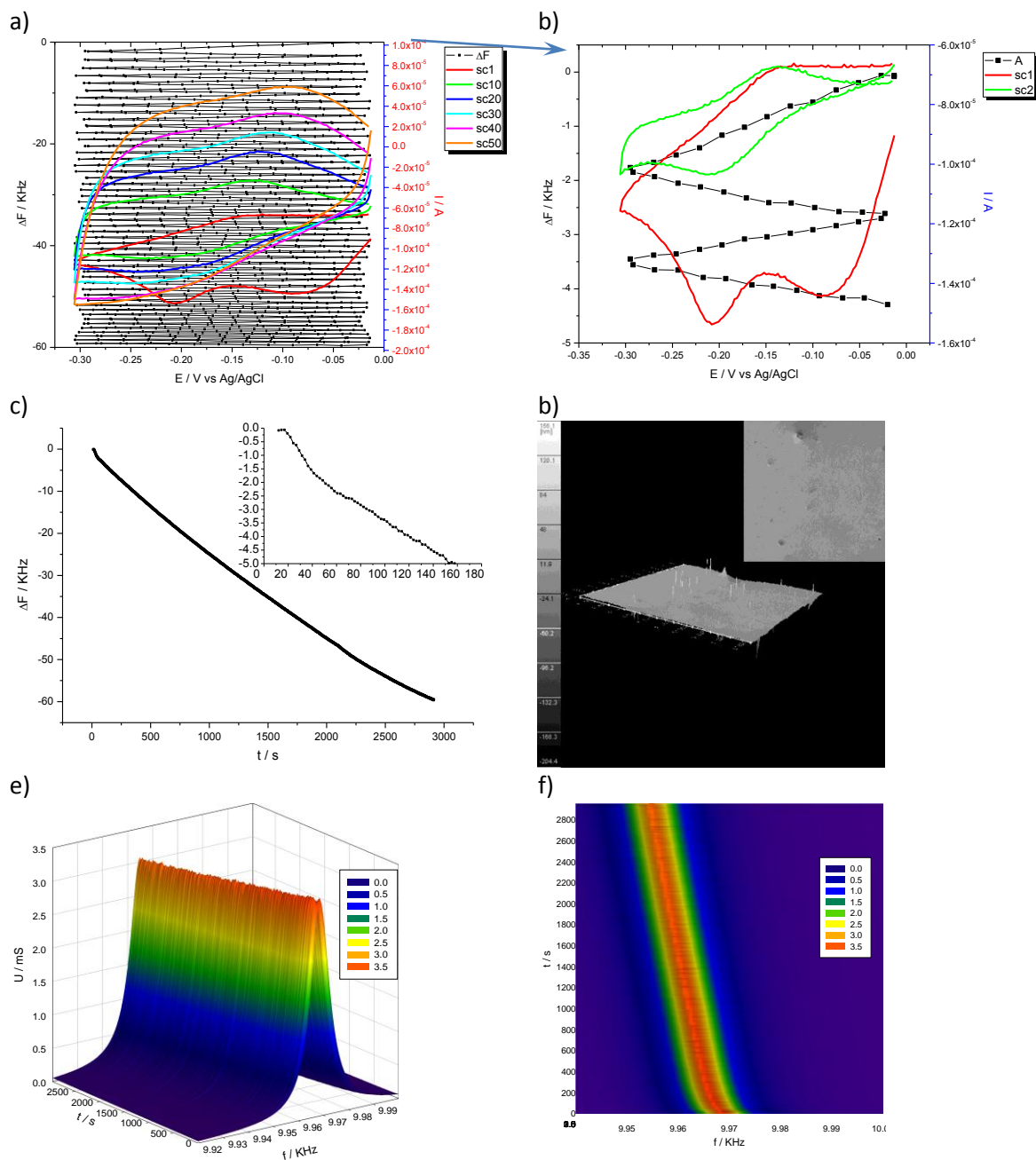
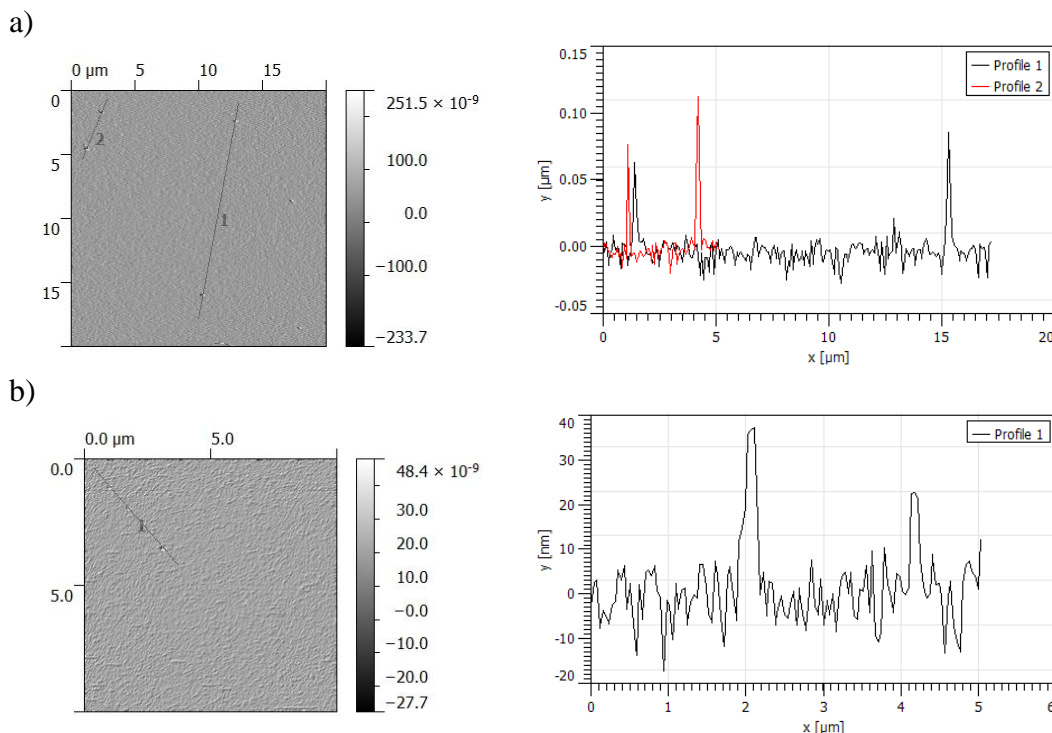


Fig. 5.44 – a) Variação da frequência de ressonância e intensidade de corrente em função do potencial aplicado para a electrodeposição de Pt em ouro; b) variação da frequência de ressonância e intensidade de corrente em função do potencial aplicado para os dois primeiros ciclos; c) variação da frequência de ressonância em função do tempo; d) imagem DHM da superfície após deposição da platina; e) vista tridimensional do conjunto completo de dados de 30 curvas de admitância obtidos durante os 50 ciclos voltamétricos; f) vista de cima do conjunto das 30 curvas mencionadas em e). Condições: electrólito composto por  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,2 M) e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1 M), velocidade de varrimento 10  $\text{mV.s}^{-1}$ , temperatura ambiente.

O filme de platina obtido é brilhante e liso com ligeira rugosidade, mas cuja altura máxima não ultrapassa os 100 nm, como se pode verificar pelas imagens DHM na Fig. 5. 44(d).

As imagens AFM do cristal de ouro antes de qualquer depósito e após a deposição de platina são apresentadas nas Fig. 5. 45 e Fig. 5. 46.



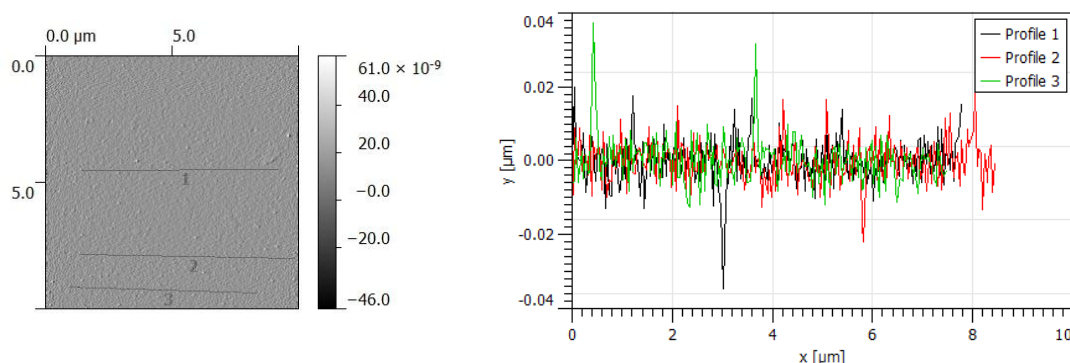
**Fig. 5. 45 – Imagens de AFM da superfície do cristal de quartzo revestido com ouro e seus perfis de altura, magnitudes: a)  $20 \times 20 \mu\text{m}$  b)  $10 \times 10 \mu\text{m}$ .**

É possível observar no cristal de quartzo revestido com ouro a presença de pequenas formações cujo tamanho varia entre 0,023 e 0,110  $\mu\text{m}$ . As diferenças entre o cristal antes e após a electrodeposição de platina são visíveis se se comparar as imagens da Fig. 5. 45 com as da Fig. 5. 46. Nesta última figura é possível verificar que a superfície apresenta maior rugosidade, observando-se igualmente a existência de buracos (perfil 1 da Fig. 5. 46(a) e (b) e perfil 2 da Fig. 5. 46(a)) que poderão corresponder a falhas do filme de platina.

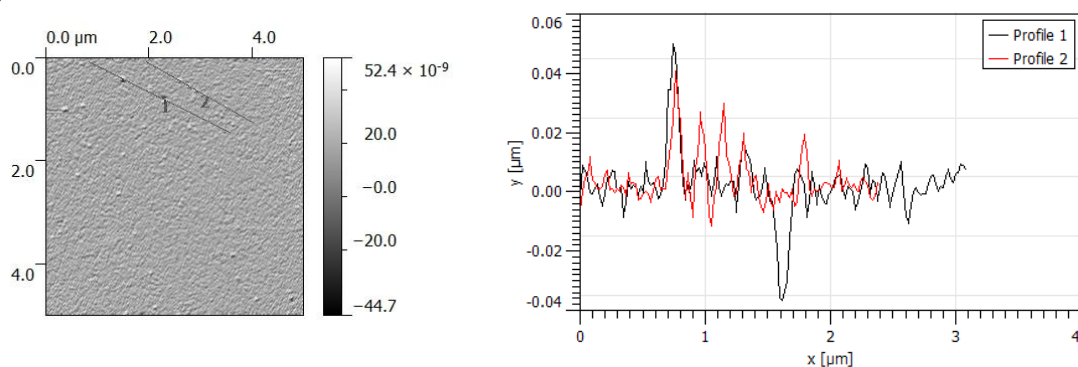
Para se ter uma noção da espessura do depósito de platina obtido pelo último método, colocou-se num canto de um cristal de ouro um pouco de verniz, deixando-se secar, realizando-se de seguida a electrodeposição da platina. Após ser retirado o verniz, com um pouco de acetona, obteve-se a imagem de AFM da zona entre a superfície modificada com platina e a zona que não sofreu modificação devido à presença do verniz. Esta imagem de AFM é apresentada na Fig. 5. 47, assim como os perfis de altura referentes

às linhas traçadas na imagem. É apresentada ainda a fotografia, tirada com a câmara de filmar do AFM, da zona em análise.

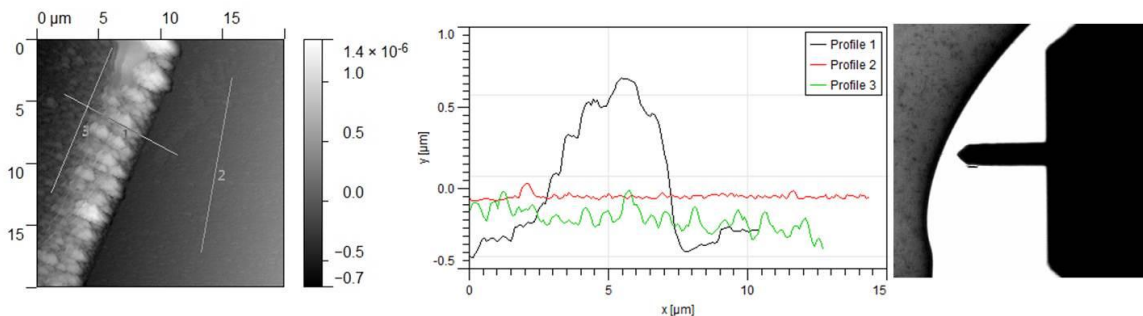
a)



b)



**Fig. 5. 46 – Imagens de AFM da superfície do cristal de quartzo revestido com ouro e depositado com platina e seus perfis de altura, magnitudes: a) 10 × 10 μm b) 5,0 × 5,0 μm**



**Fig. 5. 47 – a) Imagem de AFM (20 × 20 μm) obtida após deposição de platina em ouro e depois de retirado o verniz e respectivo perfil de alturas e fotografia tirada com a camêra de filmar do AFM.**

Observando-se a figura anterior poderá ver-se que o depósito de platina é mais rugoso que o cristal de ouro e cuja espessura do depósito ronda os 1,1 μm (valor encontrado pelo perfil de alturas 1 da Fig. 5. 47).